

D16



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 16 191 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 16 191.3
22 Anmeldetag: 6. 5. 94
23 Offenlegungstag: 9. 11. 95

51 Int. Cl.⁸:
C 09 B 67/20
C 09 B 67/22
C 09 K 19/38
C 09 D 17/00
C 09 D 5/28
C 09 D 5/29
C 09 D 5/38
C 09 D 5/02
C 09 D 5/48
C 09 D 5/03
B 28 B 15/08
A 61 K 7/00

DE 44 16 191 A 1

// C09D 183/04,183/00,133/00,193/00,135/00,101/08,161/14,181/20,167/00,129/14,175/04,123/16,177/00,169/00,
123/02,125/04,127/04,127/12,D06N 3/00,C09D 11/02,C08G 77/20,77/442

71 Anmelder:
Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München, DE

74 Vertreter:
Franke, E., Dr., 81737 München

72 Erfinder:
Müller-Rees, Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 82049
Pullach, DE; Jung, Silvia, 80538 München, DE;
Doppelberger, Johann, Dipl.-Chem. Dr., 84547
Emmerting, DE; Göblmeier, Walter, 84329 Rogglfing,
DE

54 Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen sowie deren Verwendung

67 Die Erfindung betrifft Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen sowie deren Verwendung.
Die erfindungsgemäßen Pigmente haben eine plättchenförmige Struktur und eine Dicke von 1 µm bis 20 µm. Sie enthalten orientierte vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase.

DE 44 16 191 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen sowie deren Verwendung.

Neben den schon lange weit verbreiteten farbigen Pigmenten, die einen Teil des einfallenden Lichtes absorbieren und den Rest reflektieren, sind heute in zunehmendem Maße Pigmente im Einsatz, die ihre Farbigkeit Interferenzeffekten verdanken. In der Regel sind diese Pigmente als Perlglanzpigmente bekannt und bestehen aus Glimmerplättchen, auf die dünne Schichten von Materialien unterschiedlicher optischer Dichte aufgebracht sind. Um im sichtbaren Wellenlängenbereich Farbeffekte erzeugen zu können, sind Schichtdicken im Bereich weniger hundert Nanometer erforderlich, die zudem von Schicht zu Schicht exakt abgestimmt sein müssen.

In "Merck Kontakte 1992 (2), S. 23" beispielsweise wird anhand von Modellrechnungen gezeigt, wie sich ein ursprünglich scharf definiertes Reflexionsspektrum eines TiO_2 -Mica- TiO_2 -Systems über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich "verschmiert", wenn anstelle exakt definierter Schichtdicken des Glimmersubstrates eine Lorenzverteilung dieser Schichtdicken anzutreffen ist. In derselben Publikation (Abb. 10, Seite 20) werden Reflexionskurven des Systems bei unterschiedlichen Schichtdicken der TiO_2 -Schicht dargestellt: Man erkennt deutlich den markanten Einfluß der Schichtdicken auf die Kurvenform (Intensität und Breite der Kurven) und die Lage im Lichtspektrum, was unterschiedlichste Farberscheinungen zur Folge hat. In derselben Publikation (Abb. 11, Seite 20) ist der Verlauf der Reflexionskurven eines ausgewählten TiO_2 -Mica- TiO_2 -Systems bei verschiedenen Betrachtungswinkeln (Beleuchtungswinkel entspricht Betrachtungswinkel) zu erkennen: Bedingt durch die bei Interferenzerscheinungen mit Licht auftretenden Brechungsgesetze verschieben sich die Kurven mit flacherem Betrachtungswinkel zu kürzerwelligen Bereichen des Spektrums, wobei jedoch alle Reflexionskurven in erheblichen Anteilen überlappen. Ebenso müssen in diesen Modellrechnungen Interferenzkurven höherer Ordnung berücksichtigt werden, so daß zu einem gegebenem Schichtsystem mehrere Reflexionsmaxima gehören, die im sichtbaren Bereich liegen können und additiv zum Gesamtfarbeindruck beitragen. Aus diesen Gründen ist ein derartiges Schichtsystem nicht ideal farblos, sondern milchig-weiß, wobei auch bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln (Beleuchtungswinkel entspricht Betrachtungswinkel, "Glanz- oder Reflexionsbedingung") infolge der Überlappungen der breiten Reflexionskurven keine deutliche Farbänderung zu beobachten ist. Wird hingegen unter einem vom Beleuchtungswinkel stark abweichenden Winkel betrachtet (Winkelbereich weit außerhalb der "Glanzbedingung"), so ist in dieser Geometrie ("in Transmission") der Komplementäranteil des Lichtspektrums zu sehen.

Werden mehrere Schichten mit Materialien unterschiedlicher Brechungsindices auf ein Substrat aufgetragen, so lassen sich höhere Reflexionsintensitäten mit Kurven geringerer Breite erzielen, wie aus Abb. 15 (Seite 21 obiger Publikation) dargestellt wird. Jedoch tritt auch bei diesem Beispiel nur ein kleiner Bereich des roten Lichtspektrums um 610 nm bis 650 nm ohne Reflexionsanteile im Reflexionsspektrum auf.

All diesen Modellrechnungen ist gemeinsam, daß von definierten Schichtdicken, die sich über das gesamte

Pigment homogen erstrecken, ausgegangen wird. In Produktionsprozessen setzt dies somit genau einzuhaltende Bedingungen voraus.

In EP-A-0 342 533 werden beispielsweise derartige Interferenzpigmente hergestellt, indem auf Naturglimmerblättchen Metalloxidschichten aufgetragen werden, wobei die Glimmerblättchen in eine wäßrige Lösung aus Metallverbindungen eingetaucht und anschließend bei Temperaturen von 80°C bis 130°C getrocknet werden.

Hingegen wird in DE-A-42 17 511 ein Verfahren in der Gasphase beschrieben, bei dem in einem Wirbelschichtreaktor Metallverbindungen aufgedampft werden. In beiden Fällen unterliegen die einzelnen Schichten jedoch Dickenschwankungen, die zu den diskutierten farblichen Schwankungen führen.

In WO 93/08237 wird der bei Naturglimmer unvermeidlichen Dickenschwankung durch ein Verfahren begegnet, das zu besser definierten SiO_2 -Schichten führt, indem als Precursormaterial ein dünner Wasserglasfilm gebildet und anschließend getrocknet wird.

Nachteilig ist jedoch auch bei diesem Verfahren die nachfolgend erforderliche Beschichtung dieses Trägersubstrates mit Verbindungen genau einzuhaltender Schichtdicken auf naßchemischem Wege oder durch Verfahren, wie es beispielsweise in der bereits diskutierten EP-A-0 342 533 beschrieben erfolgt. Somit ist auch in diesem Beispiel ein exakt definiertes Schichtdickenverhältnis von Träger- und Metall(oxid)schicht(en) nicht immer zu bewerkstelligen. Desweiteren sind die bei der Herstellung von herkömmlichen Interferenzpigmenten in der Precursorstufe benötigten Metallverbindungen häufig toxisch und unter dem Aspekt der Arbeitsplatzsicherheit problematisch.

Wie aus "H.-J. Eberle, A. Miller und F.-H. Kreuzer, Liquid Crystals, 1989 (5), 907-916" bekannt ist, lassen sich mit flüssigkristallinen Materialien, deren Moleküle in gegeneinander verdrehten Schichten (cholesterische Flüssigkristalle mit Helixstruktur) angeordnet sind, neuartige Farbeffekte realisieren: Bedingt durch Interferenzeffekte mit Licht wird ein sehr schmaler Bereich des in einem breiten Spektralbereich einfallenden Lichtstrahls reflektiert, während alle Wellenlängen außerhalb dieses Bereiches transmittiert werden. Der Bereich des reflektierten Spektralanteils wird dabei durch die Ganghöhe der Helix und den mittleren Brechungsindex des Materials vorgegeben. Die Halbwertsbreite der Reflexionskurve ist von der molekularen Brechungsindexanisotropie abhängig. Zusätzlich wird der reflektierte Spektralbereich in einen links- und einen rechtshelikalpolarisierten Lichtanteil aufgeteilt, wobei je nach Drehsinn der Helix der eine Teil reflektiert und der andere transmittiert wird.

Wie schon für Interferenzpigmente erläutert wurde, verschiebt sich bei cholesterischen Flüssigkristallen in Analogie zum Bragg'schen Gesetz die Lage des Reflexionsspektrums zum kurzwelligen Bereich, wenn man flacher beleuchtet und beobachtet. Im Gegensatz zu den beschriebenen Interferenzpigmenten sind bei cholesterischen Flüssigkristallen auf Basis von Organopolysiloxanen, die, wie in "Eberle et al." dargestellt, als Film auf Trägermaterialien aufgetragen wurden, Reflexionskurven hoher Intensität mit schmalen Halbwertsbreiten zu erzielen. Dabei fehlen in weiten Spektralbereichen — gerade auch im sichtbaren — Reflexionsanteile, so daß außerhalb der Reflexionskurven der Flüssigkristalle eine Grundlinie ohne Reflexionsanteile vorherrscht. Da selbst im Reflexionsbereich lediglich die linkshelikal po-

larisierten Lichtanteile reflektiert, die rechtshelikal polarisierten Anteile ebenso wie der Rest des Lichtspektrums vollständig transmittiert werden, sind diese cholesterischen Materialien über den gesamten Spektralbereich transparent.

Bedingt durch die schmalen Halbwertsbreiten der Reflexionskurven ist bei derartigen Systemen eine hohe Brillanz und eine gute Farbsättigung zu erzielen, die gerade auch bei ungünstigen Lichtverhältnissen infolge der sich deutlich vom Untergrund abhebenden Reflexionskurven zur Geltung kommen. Da sich diese Kurven bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln unter Glanzwinkelbedingungen nicht oder nur zu geringen Anteilen überlappen (Abb. 5a in "Eberle et al."), werden schon bei kleineren Winkelveränderungen andere Spektralbereiche von der Reflexionskurve überlappt, ohne daß die ursprünglichen Bereiche noch beteiligt sind; die "neue" Reflexionskurve befindet sich bereits auf der Grundlinie in demjenigen Spektralbereich, bei dem die "alte" Reflexionskurve ihr Wellenlängenmaximum hatte. Dies führt zu einer deutlichen, kontinuierlich mit dem Betrachtungswinkel veränderbaren Farbemipfindung ("kontinuierlicher Farbflop") und unterscheidet sich fundamental vom schon diskutierten Farbflop herkömmlicher Interferenzpigmente auf Basis der Reflexions-/Transmissionsbedingung.

Werden die cholesterischen Organosiloxane auf farbige Untergründe aufgetragen, so lassen sich vielfältigste Farbeffekte erzielen: Während ein schwarzer Untergrund den von den cholesterisch angeordneten Molekülen transmittierten Lichtanteil vollständig absorbiert, ist mit einem weißen Untergrund ein gegenläufiger Effekt zu beobachten: Mit dem gerichteten Spektralanteil der cholesterischen Phase konkurriert der spektral und räumlich diffuse Lichtanteil des weißen Untergrundes. Bei Verwendung von farbigen Untergründen überlagern sich demnach die Absorptionsspektren mit den Reflexionsspektren der Helixstrukturen, was zu winkelabhängigen Blau- und sogar gegenläufigen ("inversen") Rotverschiebungen bei flacheren Betrachtungswinkeln führen kann, wie in "Eberle et. al" an verschiedenen Beispielen in Abb. 9 gezeigt wurde. So ist es beispielsweise möglich, mit rotem flüssigkristallinen Material auf dunkelblauem Untergrund eine zu einem grünen Untergrund gegenläufige winkelabhängige Farbverschiebung zu erzielen. Bei nahezu senkrechtem Beleuchtungs-/Beobachtungswinkel führt dies auf blauem Untergrund zu einem violetten, auf grünem Untergrund zu einem orangefarbenen Signal. Bei flacheren Beleuchtungs-/Beobachtungswinkeln hingegen verschiebt sich auf grünem Untergrund der Farbeindruck zum grünen Bereich, was einer Verschiebung in dem kurzwelligen Spektralbereich entspricht. Auf dem blauen Untergrund wird ein türkisfarbener Ton gebildet, der sich aus dem blauen Absorptionsfarbton und dem grünen Farbton des flüssigkristallinen Materials bildet, was gegenüber dem Violettfarbton einer Verschiebung in den langwelligen Spektralbereich entspricht. Bei Verwendung von roten flüssigkristallinen Materialien auf rotem Untergrund tritt eine Farbintensivierung unter bestimmten nahezu senkrechten Betrachtungswinkeln auf, während bei flacheren Winkeln der Farbflop des flüssigkristallinen zu einer grünen Farbercheinung führt, die den winkelunabhängigen Absorptionsroton der Unterlage überlagert und somit einen orangenen Farbeindruck vermittelt.

Da sich die Reflexionskurven der flüssigkristallinen Organosiloxane in weiten Bereichen des sichtbaren Lichtspektrums auf der Grundlinie befinden, sind diese

Bereiche für andere farbgebende Medien (Pigmente, Farbmittel) "frei", so daß die vielfältigsten Kombinationen möglich sind, die zu immer neuartigen Farbeffekten und Flopintensitäten führen können. Es spielt dabei keine Rolle, ob zusätzlich Pigmente in die flüssigkristalline Masse eingearbeitet sind oder ob ein farbiger Untergrund gewählt wird, wie beim gelben cholesterischen Organosiloxanmaterial in Abb. 9 ("Eberle et al.") exemplarisch gezeigt wird.

All diesen Anwendungen ist gemeinsam, daß der bei den cholesterischen Organosiloxanen beobachtbare Farbeffekt nur in Temperaturbereichen möglich ist, in denen die Moleküle sich in helikalen Schichten anordnen. Dieser Temperaturbereich ist durch das Material vorgegeben. Wird das Material bei Temperaturen erhitzt, die oberhalb dieses Phasenbereiches liegen, so geht die geordnete Struktur in eine ungeordnete über, so daß die beschriebenen konstruktiven Interferenzeffekte mit Licht nicht mehr möglich sind, das ursprünglich farbige Material wird farblos.

In US-A-5 211 877 werden Materialien beschrieben, die auch außerhalb des flüssigkristallinen Phasenbereiches die charakteristischen optischen Eigenschaften beibehalten: Nach Ausbildung helikal verdrehter Schichten werden diese Moleküle mit Hilfe einer chemischen Polymerisationsreaktion fixiert, so daß diese Schichten auch in Temperaturbereichen außerhalb der flüssigkristallinen Phase erhalten bleiben. Allerdings benötigt man bei dieser Methode eine planare Unterlage, auf der sich die Basisschicht für die helikale Struktur ausbilden kann; somit sind nur planare Flächen mit derartigen Farbeffekten auszustatten.

Aufgabe der Erfindung war es, Materialien, die mit dem Betrachtungswinkel kontinuierlich verändernde, brillante Farbeindrücke, gegebenenfalls auch im UV- und IR-Bereich, vermitteln, die mit gängigen Applikationsmethoden universell verwendet werden können, bereit zu stellen.

Die Erfindung betrifft Pigmente plättchenförmiger Struktur mit einer Dicke von 1 µm bis 20 µm enthaltend orientierte vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase.

Die erfindungsgemäßen Pigmente besitzen die optischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase (winkelabhängiger, kontinuierlich verändernder Farbeffekt, hohe Brillanz sowie Polarisation des reflektierten Lichtanteils). Sie können eingearbeitet in übliche Bindemittelsysteme auf beliebige Flächen aufgebracht werden. Auch nicht-planare Flächen können dabei als Unterlage dienen.

Pigmente enthaltend orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase, können mit konventionellen etablierten Verfahrensschritten einzeln oder in beliebigen Mischungen in verschiedenste Medien eingearbeitet werden.

Beispiele für solche Medien sind Wasserlacke, beispielsweise in Form von wäßrigen Dispersionen wie PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-AC-Copo-Harze, oder in Form von wasserlöslichen Bindemitteln wie Schellack, Maleinharze, Kolophonium modifizierte Phenolharze, lineare und verzweigte gesättigte Polyester, aminoplastvernetzende gesättigte Polyester, Fettsäure mod. Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze oder in Form von wasserverdünnbaren Bindemitteln wie PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen, Siliconharzemulsio-

nen, desweiteren Pulverlacke, beispielsweise Pulverlacke für TRIBO/ES wie Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze oder Pulverlacke für Wirbelsintern, wie thermoplastifiziertes EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE, desweiteren lösemittelhaltige Lacke, beispielsweise als Ein- und Zweikomponenten-Lacke (Bindemittel), wie Schellack, Kolophonium-Harzester, Maleinatharze, Nitrocellulosen, kolophoniummodifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende gesättigte Polyester, Aminoplast vernetzende gesättigte Polyester, Isocyanat vernetzende gesättigte Polyester, selbstvernetzende gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinölalkydhharze, Sojaölharze, Sonnenblumenölalkydhharze, Safforölalkydhharze, Ricinölalkydhharze, Holzöl-/Leinölalkydhharze, Mischölalkydhharze, Harzmodifizierte Alkydhharze, Styrol/Vinyltoluolmodifizierte Alkydhharze, Acrylierte Alkydhharze, Urethanmodifizierte Alkydhharze, siliconmodifizierte Alkydhharze, epoxidmodifizierte Alkydhharze, Isophthalsäure Alkydhharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, P(M)A Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, Ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organisch lösliche Celluloseverbindungen, Silicon-Kombiharze, PUR-Harze, P-Harze, peroxidhärtende ungesättigte Kunstharze, strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorhaltig, strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorfrei, desweiteren lösemittelfreie Lacke (Bindemittel), wie Isocyanat vernetzende gesättigte Polyester, PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeitshärtend, EP-Harze sowie Kunststoffe — einzeln oder in Kombination — wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Kunsthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze als Granulate, Pulver, oder Gießharze.

Durch die Pigmente enthaltend orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase sind die oben im Beispiel der Organosiloxane diskutierten herausragenden optischen Eigenschaften mit gängigen, dem Fachmann leicht zugänglichen Verfahren erstmals in zahllosen Anwendungen zu verwirklichen. Die beschriebenen Effekte werden dabei gewissermaßen mosaikartig mit jedem einzelnen Pigment im Bindemittelsystem wieder zusammengesetzt.

Durch Kombination dieser Pigmente untereinander bzw. mit konventionellen farbgebenden Pigmenten lassen sich auf beliebigen Flächen verschiedenste Farbeffekte erzielen, wobei sich — bedingt durch den vollständig transparenten Charakter der Flüssigkristallpigmente in weiten Bereichen des Lichtspektrums — zusätzlich eine Tiefenwirkung des Glanzes erzielen läßt, der alle bisher realisierten Wirkungen übertrifft.

Bedingt durch die im Vergleich zu anorganischen Pig-

menten geringe Dichte haben die erfindungsgemäßen Pigmente eine geringere Tendenz zum Absetzen und Entmischen in zahlreichen Bindemittelsystemen.

Die Erfindung betrifft daher auch Zusammensetzungen, die Pigmente enthaltend orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase umfassen.

Als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente sind flüssigkristalline Substanzen geeignet, die eine verdrehte Struktur besitzen mit einer Ganghöhe, die der Wellenlänge des Lichtes im Bereich von UV bis IR entspricht. Flüssigkristalline Substanzen mit chiraler Phase, die eine verdrehte Struktur mit einer gewünschten Ganghöhe besitzen, können aus nematischen, smektischen oder diskotischen Strukturen erhalten werden, indem man ihnen eine chirale Substanz zusetzt. Art und Anteil der chiralen Substanz bestimmen die Ganghöhe der verdrehten Struktur und damit die Wellenlänge des reflektierten Lichtes. Die Verdrehung der Struktur kann sowohl links- als auch rechtsdrehend sein. Die Ausgangssubstanzen müssen zudem polymerisierbare, polykondensierbare oder einer Polyaddition zugängliche Gruppen, von denen zumindest ein Teil in Form di-, tri- oder höherfunktioneller Bausteine vorliegt, enthalten. Beispiele für derartige Systeme sind Methacryloxy- und Acryloxygruppen.

Geeignete Materialien und ihre Herstellung sind beispielsweise in DE-C2-3,604,757, in EP-A2-358,208, in EP-A-0 066 137 (entspricht US 4,388,453) oder in der in D.J. Broer et al in 14. Int. Liquid Conf., Abstracts II, 921 (1992) genannten Literatur beschrieben.

Bevorzugt geeignet sind dreidimensional vernetzbare Polyorganosiloxane nach EP-A-358,208.

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente können jedoch grundsätzlich alle cholesterischen Flüssigkristalle dienen. Es kann eine Art von cholesterischem Flüssigkristall, es kann aber auch ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Flüssigkristalle eingesetzt werden; es kann ein Farbstoff, es können auch Gemische aus mindestens zwei Farbstoffen eingesetzt werden.

Der einzusetzende Farbstoff ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein Pigment.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Farbstoff ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform im eingesetzten Flüssigkristall(gemisch) löslich. Vorzugsweise wird kein Gemisch von mehreren cholesterischen flüssigkristallinen Substanzen, sondern eine einzelne reine cholesterische flüssigkristalline Substanz im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Das Zumischen der Pigmente und/oder Farbstoffe zu den übrigen Ausgangssubstanzen erfolgt in üblicher Art und Weise beispielsweise durch Einrühren. Das Zumischen der Farbstoffe und/oder Pigmente bewirkt im erfindungsgemäßen Pigment eine Kombination der winkelabhängigen Farbeffekte der flüssigkristallinen Substanzen mit dem oder den bekannten Farbeffekten der jeweiligen zugemischten Stoffe. Das Zumischen dieser Stoffe ändert jedoch nichts an den weiteren Verfahrensschritten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente.

Eine jeweils gewünschte Pigmentfarbe kann auch dadurch erhalten werden, daß definierte Flüssigkristall-Grundmischungen in geeigneten Mengenverhältnissen gemischt werden. Auch in diesem Falle ändern sich die weiteren Verfahrensschritte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente nicht. Die weitere Beschreibung des Herstellungsverfahrens gilt daher für alle Va-

rianten der erfindungsmäßigen Pigmente.

Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit verdrillten Phasen bilden ihre optischen Eigenschaften erst dann aus, wenn die einzelnen Moleküle in Schichten angeordnet sind und innerhalb einer Schicht einheitlich geordnet sind. Die Moleküle ändern dabei von Schicht zu Schicht ihre Vorzugsrichtung, so daß schraubenförmige Strukturen entstehen. Um dies zu erreichen, werden die Moleküle mittels bekannter Methoden wie beispielsweise durch Orientierungsschichten oder elektrische oder magnetische Felder orientiert. Solche Methoden sind beispielsweise aus den folgenden Literaturstellen bekannt: CA113 (22), 201523y; CA113 (14), 124523u; CA112 (18), 169216s; CA112 (16), 149138q; CA112 (4), 21552c; CA111 (16), 144258y; CA111 (4), 24780r.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente werden die genannten Ausgangssubstanzen in bekannter Weise orientiert. Dies kann beispielsweise durch Auftragen auf eine Metall-, Kunststoff- oder Glasunterlage geschehen. Diese Unterlage kann gegebenenfalls mit einer Orientierungsschicht z. B. aus Polyimid oder Polyvinylalkohol versehen sein. Sie kann zu diesem Zweck auch silanisiert sein. Es ist jedoch ebenso möglich, die Ausgangssubstanz zwischen zwei Folien zu scheren. Bevorzugt werden eine oder zwei Polyethylen-terephthalat Folien verwendet.

Das Auftragen flüssigkristalliner Polyorganosiloxane auf eine Folie ist beispielsweise aus EP-A-358,208 bekannt.

Die Vernetzung der orientierten flüssigkristallinen Substanzen erfolgt, wie für das jeweilige Material aus dem Stand der Technik bekannt. So können beispielsweise flüssigkristalline Polyorganosiloxane nach dem in der EP-A-66,137 beschriebenen Verfahren thermisch vernetzt werden. Die in der EP-A-358,208 beschriebenen flüssigkristallinen Polyorganosiloxane lassen sich photochemisch beispielsweise durch Bestrahlen mit UV-Licht dreidimensional vernetzen.

Einen Überblick über Verfahren, orientierte Ausgangsstoffe photochemisch zu vernetzen, findet sich bei C.G. Roffey, Photopolymerisation of Surface Coatings, (1982) John Wiley & Sons, Chichester, S. 137-208.

Die vernetzten orientierten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase werden gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst. Bei Verwendung einer Folie als Unterlage kann die mechanische Abtrennung der spröden vernetzten flüssigkristallinen Substanz von der Unterlage z. B. dadurch erfolgen, daß die Unterlage über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt wird. Dadurch blättert das vernetzte Material von der Folie ab. Jede andere Methode, mit der sich das polymerisierte Material von der Unterlage entfernen läßt, ist jedoch ebenso geeignet.

Das orientierte dreidimensional vernetzte trägerlose flüssigkristalline Material wird auf eine jeweils erwünschte Korngröße zerkleinert. Dies kann z. B. durch Mahlen beispielsweise in Universalmøhlen oder Walzen in Walzwerken erfolgen. Je nach der erwünschten Anwendung der Pigmente können Korngrößen mit einem Durchmesser von etwa 10 µm bis zu 1 µm hergestellt werden. Bevorzugt haben die Pigmente eine Korngröße zwischen 500 µm und 5 µm. Die Pigmente haben eine Dicke zwischen 1 und 20 µm, vorzugsweise 1 bis 15 µm, besonders bevorzugt 3 bis 10 µm.

Die wirksame Farberscheinung ist bei Pigmenten mit einer Dicke unterhalb von 1 µm abgeschwächt, während oberhalb einer Dicke von 20 µm sich die homogene Ausrichtung der Moleküle zu cholesterischen Schichten

vermindert.

Das Mahlgut kann anschließend zur Verengung der Korngrößenverteilung beispielsweise durch einen Siebprozeß klassiert werden. Pigmente, deren Dicke sich nicht von dem Plättchendurchmesser unterscheidet, richten sich in den Bindemittelsystemen oder Kunststoffen nicht gleichmäßig parallel zur Oberfläche aus, so daß die in den Pigmenten enthaltenen cholesterischen Molekülschichten im Raum statistisch verteilt ausgerichtet sind. Das hat eine Abschwächung des winkelabhängigen Farbflops zur Folge. Pigmente mit einem sehr großen Plättchendurchmesser können zu einer Unebenheit des applizierten Bindemittelsystems führen, was zu einer Glanzverminderung führt.

Deshalb sind insbesondere plättchenförmige Pigmente mit einer Schichtdicke von 3 bis 10 µm und einem Plättchendurchmesser von 10 bis 100 µm für die genannten Anwendungen auf Grund ihrer guten Verarbeitbarkeit besonders geeignet.

Durch geeignetes Mischen eines Organopolysiloxans mit zwei monomeren Substanzen zu Farbmischungen sind Precursormaterialien für Pigmente des gesamten sichtbaren Spektralbereiches zugänglich, wobei lediglich die Anteile der zugegebenen Monomeren-substanzen variieren. Somit können Pigmente hergestellt werden, die einen sehr breiten Spektralbereich abdecken, sich gleichzeitig aber in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nur marginal unterscheiden.

Für diese Pigmentklasse sind somit einheitliche Testverfahren für die jeweils erwünschte Anwendung möglich, was zu einer erheblichen Aufwandsersparnis beispielsweise in der Autoserienlackapplikation führt.

Als weiterer Vorteil ist die vollsynthetische Herstellung dieser Precursormaterialien anzusehen, da keine Qualitätsschwankungen auftreten, wie sie beispielsweise bei Naturglimmerplättchen aus verschiedenen Abbaustätten zu beobachten sind. Die Precursormaterialien flüssigkristalliner Systeme, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente geeignet sind, basieren auf organischen Edukten, so daß auch keine Probleme mit Verunreinigungen — vor allem toxischen — wie bei anorganischen Materialien auftreten, die auch unter Umständen zu einer Verminderung der Farbreinheit des Precursormaterials führen.

Die erfindungsgemäßen Pigmente enthalten keine problematischen Metalle oder Verbindungen, so daß auch bei der Entsorgung von Bindemittelsystemen enthaltend erfindungsgemäße Pigmente keine Probleme zu erwarten sind.

Die speziellen optischen Eigenschaften verdrillter Schichtsysteme treten erst dann auf, wenn sich die Moleküle in einem definierten Temperaturbereich in zueinander verdrillten Schichten orientiert haben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind dafür verschiedene Verfahren geeignet, wobei auch trägerfreie Verfahren, die zur beschriebenen Orientierung der Moleküle führen, angewandt werden können.

Bedingt durch die Interferenzwechselwirkung mit Licht sind zur Erzielung einer hohen Reflexionsintensität mehrere übereinanderliegende, gegeneinander verdrillte Schichten notwendig. Hierbei können Schichtdickeninhomogenitäten im Precursorfilm unter der Bedingung toleriert werden, daß die Moleküle zu einer helixförmigen Schicht orientiert sind. Dies ist im Schichtdickenbereich einiger µm gewährleistet. Aus diesem Grund ist für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente eine exakt einzuhaltende Schichtdicke im Bereich weniger nm im Gegensatz zu den Verfahren zur Herstellung

von Mehrschicht-Interferenzpigmenten nicht zwingend notwendig. Die Verfahrensschritte zur Herstellung des Precursorfilmes lassen daher größere Schichtdickentoleranzen zu.

Die erfindungsgemäßen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindrücken können in wasserverdünnbare Lacksysteme oder Wasserbasislacksysteme eingearbeitet werden, indem durch Dispergieren mittels bekannter Verfahren für eine gleichmäßige Benetzung der Pigmente mit dem Bindemittel gesorgt wird. Aufgrund ihrer chemischen Struktur (organische Materialien) treten hierbei keine bei vielen konventionellen anorganischen Pigmenten oder Metall-Aluminium-Flakes zu beobachtenden Probleme mit Wasser (chemische Reaktionen) auf. Die erfindungsgemäßen Pigmente haben zudem keine bei bestimmten Applikationen störende elektrische Eigenleitfähigkeit und sind alkalien- und säurebeständig.

Pulverlack-/High Solid-Systeme sind ebenfalls als Bindemittel, in die erfindungsgemäße Pigmente eingearbeitet werden können, geeignet, da bei den Pigmenten durch die Vernetzungsreaktion die molekulare Schichtstruktur über einen weiten Temperaturbereich konserviert ist. In konventionellen Lösungsmittellacksystemen wie Nitrocellulosen, Alkyd-, Thermoplastic-Acryl-, Urethanacryl-, Polyurethan- oder Polyester-Systemen — seien es physikalisch und/oder chemisch trocknende Systeme — sowie in Farblasuren beliebiger Zusammensetzungen lassen sich die beschriebenen Farbeffekte ebenso gut erzielen.

Besonders vorteilhaft ist der über einen breiten Wellenlängenbereich transparente Charakter der beschriebenen Pigmente in photovernetzbaren Lacksystemen, da das zum Start der Photoreaktion benötigte Licht im nahen UV-Bereich (UV A) von den Pigmenten nicht absorbiert wird.

Desweiteren können die Pigmente in Naturharzlacke oder lösungsmittelfreie Lacke eingearbeitet werden oder in Bindemittel, wie sie in Druckfarben für den Sieb- oder Tiefdruck verwendet werden.

Beispielsweise zum Beschichten metallischer Flächen mittels des Coil-Coating-Verfahrens ist eine Verwendung der Flüssigkristall-Pigmente in Acrylester-, Polyester- oder Siliconpolyesterlacksystemen problemlos möglich. Ebenso bietet sich eine Einarbeitung, beispielsweise in Kunststoffe oder in kosmetische Produkte, an. Bei Kunststoffen spielt es dabei keine Rolle, ob eine Einarbeitung in Gießharz, Pulver oder Granulat erfolgt. Geeignete Systeme sind beispielsweise Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Kunsthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze oder Kombinationen davon.

Damit sich die beschriebenen Farbeffekte mittels der erfindungsgemäßen Pigmente auf beliebigen Unterlagen ausbilden, müssen die verdichteten Molekülschichten, die in jedem Einzelpigment enthalten sind, möglichst einheitlich über größere Flächenbereiche angeordnet sein, was eine homogene räumliche Ausrichtung der Helixachsen zur Folge hat. Eine homogene räumliche Ausrichtung der Helixachsen ist dann besonders gewährleistet, wenn die plättchenförmigen erfindungsgemäßen Pigmente parallel zueinander ausgerichtet sind.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können um so besser einheitlich ausgerichtet werden, je größer ihr Formfaktor ist, d. h. je mehr sich ihre Gestalt in zwei Dimensionen von der dritten unterscheidet.

Damit ist es vorteilhaft, für die in Bindemittel oder andere Substanzen eingearbeiteten Pigmente Verarbeitungsverfahren anzuwenden, die eine einheitliche Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente gewährleisten. Es spielt dabei keine Rolle, ob diese Verfahren manuell oder mittels automatischer Hilfseinrichtungen sowie eventuell zusätzlich unter elektrostatischen Bedingungen angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente, die in ein Bindemittelsystem oder ein anderes Material, beispielsweise ein Massemedium, eingearbeitet sind, können durch Scherkräfte auslösende Methoden orientiert werden. Beispiele für solche Orientierungsmethoden sind Spritzen, Sprühen, Rakeln, Rollen, Walzen, Streichen, Luftbürsten, Streuseln, Tauchen, Fluten, Drucken (Siebdruck, Tiefdruck, Tamponprint, Flexodruck, Offsetdruck), Gießen (Rotationsguß, Spritzguß), Extrudieren (Einschneckenextrudieren, Zweischneckenextrudieren, Coextrudieren), Blasen (Folienblasen, Blasformen), Kalandrieren, Trockenbeschichtungen, Wirbelsintern, TRIBO, ESTA (elektrostatisches Spritzen), ESB (elektrostatische Beschichtung) oder Kaschieren. Besonders bevorzugte Orientierungsmethoden in Bindemitteln sind Spritzen, Sprühen, Drucken und Rakeln.

Durch diese Orientierung tritt der winkelabhängige Farbeffekt mit helikal polarisiertem Licht quasi als aus Einzelpigmenten zusammengesetztes Puzzle so gut auf, wie auf einer auf planarem Untergrund aufgetragenen cholesterischen Flüssigkristallschicht.

Werden die erfindungsgemäßen Pigmente für Farbeffektdarstellungen verwendet, so sind vielfältigste Einsatzmöglichkeiten im Fahrzeugsektor (Land-, Kraft-, Schienen-, Luft-, Wasserfahrzeuge, Fahrräder) samt Zubehör, im Freizeit-, Sport- und Spielsektor, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien, Emballagen, oder Brillengestängen, im Bausektor (beispielsweise Innenwände, Innenverkleidungen, Fassaden, Tapeten, Türen, Fenster) sowie im Haushaltssektor (beispielsweise Möbel, Geschirr und Haushaltsgeräte) evident. Ebenso lassen sich die Pigmente zur Erzielung der neuartigen Farbeffekte in Druckerzeugnissen aller Art wie beispielsweise Kartonagen, Verpackungen, Tragetaschen, Papiere, Etiketten, Folien verwenden.

Aufgrund der transparenten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pigmente entsteht bei allen Bindemitteln und Massesystemen ähnlich den Perlglanzpigmenten ein Glanzeindruck aus der Tiefe, der in seiner Intensität unerreicht ist, was sich in außergewöhnlich hohem Brillanzempfinden auch unter schlechten Licht-Verhältnissen äußert.

Die ausgeprägten winkelabhängigen Farbeffekte mit Lichtpolarisation lassen sich besonders gut auch im Bereich der Sicherheitsmarkierung und des Schutzes vor gefälschten Farbkopien einsetzen. Bedingt durch die Vielfalt der erzielbaren Reflexionswellenlängen vom UV- bis in den IR-Bereich sowie der Kombinationsmöglichkeiten diverser erfindungsgemäßer Pigmente untereinander und mit anderen Pigmenten ist es möglich, Dokumente aller Art, Banknoten, Scheckkarten oder andere bargeldlose Zahlungsmittel oder Ausweise gegen Fälschungen abzusichern. Da sich die erfindungsgemäßen Pigmente mit bekannten Druckverfahren verarbeiten lassen, sind Datenträger mit Sicherheitselemen-

ten, die die gleichen Vorteile bieten, wie sie in DE 39 42 66 31 A1 beschrieben werden, realisierbar. Die Herstellung solcher Datenträger wird durch die erfindungsgemäßen Pigmente stark vereinfacht. Die Erfindung betrifft somit auch Datenträger enthaltend erfindungsgemäße Pigmente.

Objekte, die mit konventionellen Absorptionspigmenten lackiert sind, wirken stumpf, während dieselben Objekte "lebendig" erscheinen, wenn sie mit einer Lack-schicht, in die gleichfarbige erfindungsgemäße Pigmente eingearbeitet wurden, überzogen sind. Durch gezielte Farbkombinationen können die winkelabhängigen Farbeffekte verstärkt oder abgeschwächt werden.

Je nach Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente sind verschiedene Schichtaufbauten möglich, mit denen die gewünschten Effekte erzielt werden können. Das einfachste System ist ein Einzelschichtaufbau, bei dem das Pigment in ein Bindemittel eingearbeitet und appliziert wird. Dies ist vor allem bei Schichtdicken oberhalb 10–20 µm, beispielsweise im Siebdruckverfahren möglich. Allerdings führt eine Bindemitteloberfläche, die nicht ideal glatt geformt ist, zu einer diffusen Reflexion an der Grenzfläche zwischen Bindemittel und Luft, so daß die gerichtete Reflexion durch die erfindungsgemäßen Pigmente von der diffusen überlagert wird, was zu einer Abschwächung des Farbeffektes führt.

Diesem Nachteil kann begegnet werden, indem über die Pigment-Bindemittelschicht eine Klarlackschicht überlackiert wird, was zu wesentlich ausgeprägteren brillanten Farbeffekten führt. Die Farbeffekte können weiter verstärkt werden, indem dem Zweischichtsystem bestehend aus erfindungsgemäßen Pigment in Bindemittel und Klarlack eine farbgebende Schicht unterlegt wird. Alternativ ist es möglich, weitere farbgebende Pigmente in das Bindemittel einzuarbeiten, so daß die Deckkraft erhöht wird und die beschriebenen Farbeffekte unabhängig von der Farbe des Untergrundes erzielt werden können. Es muß lediglich darauf geachtet werden, daß die erfindungsgemäßen Pigmente im getrockneten Bindemittelsystem nicht vollständig durch der Lichtquelle zugewandte absorbierende Pigmente abgedeckt werden.

Werden in verschiedenen Wellenlängenbereichen reflektierende erfindungsgemäße Pigmente im Bindemittelsystem gemischt, so können Farbeffekte aus zusammengesetzten Farben der Einzelpigmente erzeugt werden. Durch Zugabe von Metallic-Pigmenten (beispielsweise Aluminium-Flakes) oder Perlglanzpigmenten führen die Effekte je nach Gewichtung der Einzelklassen zu überraschenden Ergebnissen. Je nach Anwendung können die erfindungsgemäßen Pigmente zusätzlich in verschiedensten Teilchengrößen – und Teilchengrößenverteilungen hergestellt und eingesetzt werden.

Große Teilchen beispielsweise solche mit einem Plättchendurchmesser größer 100 µm bewirken einen flitterartigen, funkelnden Effekt ohne ausgeprägte Deckkraft. Fein gemahlene Teilchen, beispielsweise solche mit einem Plättchendurchmesser von ca. 10 µm führen hingegen zur höherer Deckkraft bei verminderter Einzelbrillanz, zumal wenn sie im Bindemittelsystem nicht parallel zueinander angeordnet sind und somit die Helixachsen der cholesterisch angeordneten Schichten im Raum heterogen angeordnet sind.

Durch Kombination beider Effekte läßt sich somit eine hohe Deckkraft verbunden mit brillantähnlichem Funkeln erzielen. Je nach Betrachtungswinkel verändert sich hierbei die Farbe, was besonders bei sich fortbewegenden gekrümmten Objekten stark ausgeprägt ist. Es

versteht sich von selbst, daß auch vorbehandelte Untergründe (beispielsweise funktionelle Schichten wie Rostschuttschichten) mit den optischen Effekten nach beschriebenen Aufbau zusätzlich versehen werden können.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Hierbei werden in den Beispielen 1–4 die Pigmentherstellung, in den Beispielen 5–12 Vertreter verschiedener Bindemittelsysteme, in den Beispielen 13–18 Methoden zur Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente in Bindemittelsystemen und in den Beispielen 19–25 Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Pigmente in einer effektgebenden Funktion beschrieben. In den Beispielen 26–35 werden verschiedenartige Farbschichtaufbauten vorgestellt.

Beispiel 1

A: Polyorganosiloxane mit methacrylsäurehaltigen Seitenketten

Eine Lösung aus 233 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoesäurecholesterinester (erhältlich gemäß DE-A 31 10 048), 178 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoesäure(4-trimethylsiloxyphenyl)ester (erhältlich gemäß EP-A-358 208, Seite 9, Abschnitt C) und 56,9 g Tetramethylcyclotetrasiloxan in 400 ml Toluol wurde in Gegenwart von 24 mg Dicyclopentadienplatindichlorid 1 h und nach Zusatz einer Lösung von 1,2 g NaOH in 50 ml Ethanol weitere 7 h unter Rückfluß gekocht, um den Silylether zu spalten. Die Reaktionsmischung wurde auf 1/3 ihres Volumens im Rotationsverdampfer eingeeengt, mit 7,5 g p-Toluolsulfonsäure und 154 g Methacrylsäureanhydrid versetzt und 1 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde zweimal mit Methylenchlorid/Ethanol umgefällt.

Das Produkt hatte folgende physikalischen und thermodynamischen Daten: Glaspunkt: 14°C, Klärpunkt: 141°C.

B: Darstellung eines Pigments

4 g des Polyorganosiloxans, hergestellt wie in A beschrieben, wurden auf 70°C erwärmt und mit 0,11 g 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1 (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, 6140 Bensheim 1) unter Umrühren homogen vermischt. Man erhielt eine rötlich schimmernde, zähflüssige LC-Masse. Das flüssigkristalline Material wurde bei 120°C mit Hilfe einer Rakel auf eine Polyethylenterephthalatfolie (Hoechst AG, Geschäftsbereich Folien, 6200 Wiesbaden 1) in Schichtdicken von 7 µm aufgetragen, wobei die Folie unter der fixierten Rakel mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 2 m/min fortbewegt wurde. Gleichzeitig erfolgte aufgrund des Schergefälles zwischen Rakel und Folie die Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle, was durch eine rote Farberscheinung der Flüssigkristallschicht sichtbar wurde. Anschließend wurde diese Schicht mit Hilfe einer Quecksilberentladungslampe (80 W/cm²) 5 Sekunden bestrahlt und so dreidimensional vernetzt. Der auf der Folie entstandene Film war im heißen und kalten Zustand klebfrei und spröde. Er hatte eine Reflexionswellenlänge von 560 nm. (Einfallswinkel und Beobachtungswinkel 45°). Die mechanische Abtrennung des auf diese Weise erhaltenen flüssigkristallinen Materials von der Unterlage wurde dadurch erreicht, daß die Folie über eine Umlenkrolle mit 10 cm Durchmesser geführt

wurde und so das vernetzte Material vom Träger abblättert. Das Mahlen des vernetzten, substratfreien Materials wurde in einer Universalmaschine durchgeführt. Durch 5 minütiges Mahlen der überwiegend in Blättchenform (Größe: einige Millimeter bis Zentimeter) anfallenden vernetzten Polyorganosiloxane entstand eine pulverförmige Fraktion. Das Mahlgut wurde dann zur Verengung der Korngrößenverteilung einem Siebprozeß unterworfen. Dazu wurden die gemahlene Pigmente mittels eines Analysensiebes mit einer Maschenweite von 50 µm gesiebt.

Beispiel 2

A: Herstellung einer blauen Flüssigkristallmischung

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 6 g des Polyorganosiloxans hergestellt. Dieses wurde in 50 ml Toluol gelöst. Dieser Lösung wurden 2,6 g Methacrylsäurecholesterinester (hergestellt wie in De Visser et al., J. Polym. Sci., A 1(9), 1893 (1971) beschrieben) und 9 mg Aluminiumkupferon (erhältlich unter der Bezeichnung Q1301 von Wako Chemicals GmbH, 4040 Neuss) zugegeben. Das Toluol wurde dann unter Vakuum bei 70°C im Rotationsverdampfer entfernt. Es entstand eine zähflüssige LC-Masse mit folgenden physikalischen und thermodynamischen Daten: Glaspunkt: 4°C, Klärpunkt: 132°C.

B: Darstellung eines Pigments

4 g der LC-Masse, hergestellt wie unter A beschrieben, wurden auf 70°C erwärmt und mit 0,11 g 2-Methyl-1-(4-(methylthio)phenyl)-2-morpholino-Propanon-1 (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, 6140 Bensheim 1) unter Umrühren homogen vermischt. Das flüssigkristalline Material wurde weiterverarbeitet wie unter B in Beispiel 1 beschrieben, wobei es mit einer Temperatur von 80°C auf der Folie aufgetragen und photochemisch vernetzt wurde. Der auf der Folie entstandene Film hatte eine Reflexionswellenlänge von 400 nm. Die Pigmente hatten eine intensiv blaue Farbe.

Beispiel 3

A: Darstellung eines polymerisierbaren Monomeren:

Methacryloxybenzoesäure(4-ethylphenyl)ester

Eine Lösung von 16,9 g 4-Trimethylsilyloxybenzoesäure(4-ethylphenyl)ester (hergestellt analog der Vorschrift in EP-A-358 208, Seite 9, Abschnitt C) in 15 ml Toluol und 10 ml Ethanol wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend durch Erhitzen auf 100°C für 60 min von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die verbliebenen 13,3 g 4-Hydroxybenzoesäure(4-ethylphenyl)ester wurden zusammen mit 30 g Methacrylsäureanhydrid und 1,2 g Toluolsulfonsäure in 15 ml Toluol gelöst und 1 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert.

B: Herstellung einer roten Flüssigkristallmischung

6 g des Polyorganosiloxans, hergestellt wie in Beispiel 1 A wurden in 50 ml Toluol gelöst. Dieser Lösung wurden 1,5 g Methacryloxybenzoesäure (4-ethylphenyl)ester (hergestellt wie in Bsp.3 A) und 7,5 mg Alumi-

niumkupferon (erhältlich unter der Bezeichnung Q 1301 bei Wako Chemicals GmbH, 4040 Neuss) zugegeben. Das Toluol wurde dann unter Vakuum bei 70°C im Rotationsverdampfer entfernt.

Es entsteht eine zähflüssige LC-Masse mit folgenden physikalischen und thermodynamischen Daten: Glaspunkt: -2°C, Klärpunkt: 124°C.

C: Darstellung eines Pigments

Die so erhaltene Mischung wurde behandelt wie in Beispiel 2B beschrieben. Der auf der Folie entstandene Film hatte eine Reflexionswellenlänge von 630 nm. Man erhält Pigmente mit einer intensiv roten Farbe.

Beispiel 4

A: Herstellung einer grünen Flüssigkristallmischung

28 g der roten Farbmischung (hergestellt wie in Beispiel 3 B beschrieben), 1,2 g der blauen Farbmischung (hergestellt wie in Beispiel 2 A beschrieben) und 0,11 g 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-Propanon-1 (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, 6140 Bensheim 1) wurden unter Umrühren homogen vermischt. Man erhält eine grünlich schimmernde, zähflüssige LC-Masse mit folgenden thermodynamischen Daten: Glaspunkt: 2°C, Klärpunkt: 128°C.

B: Darstellung eines Pigments

Die so erhaltene Mischung wurde wie in Beispiel 2B beschrieben weiterverarbeitet, indem sie bei einer Temperatur von 80°C auf eine Folie aufgetragen und photochemisch vernetzt wurde. Der auf der Folie entstandene Film hatte eine Reflexionswellenlänge von 530 nm. Man erhält Pigmente mit einer intensiv grünen Farbe.

Beispiel 5

Erfindungsgemäße Pigmente in einem wasserverdünnbaren Lacksystem

1 g der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden in 19 g Glemadur Glanz Klarlack 572 (wasserverdünnbarer Profilholzlack auf Acrylbasis, Fa. Herberts, Münster) eingebracht und auf ein Schwarz-Weiß-Papier (Prüfkarte 2854 Byk Gardner, Geretsried) aufgetragen. Man erkennt schon ohne Klarlackschicht den grün-blauen Farbflop-Effekt, der durch Überlackierung mit pigmentfreiem Glemadur Klarlack verstärkt wird.

Beispiel 6

Erfindungsgemäße Pigmente in einem Pulverlacksystem

10 g der nach Beispiel 3 C hergestellten Pigmente wurden in 100 g Polyester-Pulverklarlack (Fa. DSN, Meppen) gemischt und anschließend mit einer Pulverhandpistole (ESB Integral 2020, Fa. Wagner, Meersburg) auf ein schwarz lackiertes Blech aufgetragen. Der Einbrennvorgang wurde 10 Minuten bei 180°C durchgeführt. Je nach Blickwinkel zeigte sich eine brillante Farbverschiebung von rot nach grün und umgekehrt.

Erfindungsgemäße Pigmente in einem Lösungsmittelhaltigen Bindemittelsystem

a) 1 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden 5 Minuten unter Rühren in 10 g Centari-Verdünner (Du Pont, Mechelen) dispergiert. Diese Dispersion wurde in ein Gemisch aus 6 g Lack (High Solids Clear AX 1060, Du Pont) und 3 g Härter (High Solids Activator AK 260, Du Pont) eingearbeitet. Die so erhaltene Lackformulierung wurde mit Hilfe einer Farbspritzpistole (Fa. Sata-Farbspritztechnik GmbH, Ludwigsburg) in Form feiner Tröpfchen auf ein schwarz grundiertes Blech (Format: 20 cm × 12 cm) aufgetragen. Nach Trocknen (2 h, 60°C) wurde mit einer Klarlack-schicht bestehend aus 10 g Verdünner, 18 g AX 1060 und 6 g AK 260 (Du Pont) überlackiert. Man erhält eine brillante rote Farbe mit ausgeprägtem Grün-Farbflop.

b) 3 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden in 30 g Siliconalkydhazklarlack (Fa. Wacker Chemie GmbH, München) dispergiert und mittels einer 100 µm Filmziehspritzraketel auf ein schwarz lackiertes Blech aufgetragen. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur. Die brillante Rotfärbung ändert sich bei verändertem Blickwinkel nach Grün, wobei einzelne Rotpartikel noch lange sichtbar sind.

Beispiel 8

1 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden in 19 g Leinölfirnis (Fa. Akzo) dispergiert und auf ein schwarz lackiertes Holz aufgestrichen. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur. Es zeigte sich eine gute Farbbrillanz mit guter Farbverschiebung von rot nach grün.

Beispiel 9

Erfindungsgemäße Pigmente in einem Coil-Coating-System

3 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden in 27 g Siliconpolyester (Fa. Wacker Chemie GmbH, München) dispergiert und auf ein schwarz grundiertes Blech mit einer Spiralfilmziehraketel (100 µm) aufgetragen. Die Trocknungsbedingungen waren 90 Sekunden bei 250°C. Auf dem Blech sah man eine deutliche Farbverschiebung von rot nach grün. Die Brillanz war etwas schwächer als bei Raumtemperatur getrockneten Formulierungen.

Beispiel 10

Erfindungsgemäße Pigmente in einem Epoxidharz

a) 5 Gewichtsteile der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden in 95 Gewichtsteilen Epo-tek 301 (Zweikomponentensystem; A:B = 4 : 1, Fa. Polytec GmbH, Waldbrunn) gut eingerührt und auf einen schwarz grundierten Untergrund gerakelt. Nach Trocknung (1 h, 65°C) wird ein brillanter Grün-Blau-Farbefekt auch ohne zusätzliche Klarlackschicht erzielt.

b) 3 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden in 27 g Epoxidharzlösung (Fa. Shell Epikote 1001) dispergiert und mittels einer Farbspritzpistole auf ein schwarz lackiertes Blech aufgetragen. Nach der Trocknung zeigte sich eine sehr gute Farbbrillanz

Beispiel 11

Erfindungsgemäße Pigmente in einem Acrylsystem

3 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden in 27 g Acrylatharz (Fa. Room und Haas) eingemischt und auf ein schwarz grundiertes Blech mit einer Kastenraketel (100 µm) aufgetragen. Die Einbrennzeit beträgt 30 Minuten bei 150°C. Nach Auftragung einer Klarlackschicht zeigt das Blech eine brillante rote Farbe, die bei flacherem Betrachtungswinkel in grüne Farbtöne übergeht.

Beispiel 12

Erfindungsgemäße Pigmente in Kunststoffen

0,5 Gewichtsteile der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden in 99,5 Gewichtsteilen Plexiglasgranulat homogenisiert und in der Presse bei 200°C zu einer runden Scheibe geformt. Man erhält eine grün eingefärbte Scheibe mit bekanntem Farbflop in den blauen Spektralbereich.

Um verschiedene Methoden zur Ausrichtung der Einzelpigmente in einem getrockneten Bindemittelsystem vergleichen zu können, wurde in den folgenden Beispielen 13–18 einheitlich mit grünen Pigmenten gemäß Beispiel 4 B gearbeitet.

Beispiel 13

Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente: Spritzen des Pigment-Lack-Systems

1 g der grünen Pigmente wurden 5 Minuten unter Rühren in 20 g Verdünner (Permacron Supercryl, Verdünnung 3054, Fa. Spies und Hecker, Köln) dispergiert. Diese Dispersion wurde in ein Gemisch aus 50 g Lack (Permacron MS Klarlack 8010, Spies und Hecker) und 25 g Härter (Permacron MS Special Härter 3368, Spies und Hecker) zugegeben. Die so erhaltene Lackformulierung wurde mit Hilfe einer Farbspritzpistole (Fa. Sata-Farbspritztechnik GmbH, Ludwigsburg) in Form feiner Tröpfchen auf ein schwarz grundiertes Blech (Größe 20 cm × 12 cm) aufgetragen. Nach dem Lackieren wurde 30 Minuten lang bei 80°C vorgetrocknet und als Schutzschicht ein Clearcoat (Lackformulierung wie beschrieben, jedoch ohne Pigmente) aufgetragen. Das Blech hat eine brillante grüne Farbe bei nahezu senkrecht einfallendem Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel. Diese grüne Farbe geht kontinuierlich in eine blaue Farbe über, wenn unter flacheren Winkeln beleuchtet und beobachtet wird. Auch unter schlechten Lichtverhältnissen erscheint das Blech brillant mit einzelnen funkelnden Farbpigmenten.

Beispiel 14

Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente: Rakeln des Bindemittel-Pigment-Systems

1 g der grünen Pigmente wurden in ein Hochglanzklarlacksystem, wie in Beispiel 5 beschrieben, eingearbeitet und mit einer Rakel auf schwarzes Zander-Papier aufgetragen. Auch in diesem Beispiel kann eine brillante grüne Farbe mit Farbflop in den blauen Spektralbereich

beobachtet werden, wobei ähnliche Effekte unter ungünstigen Lichtverhältnissen erzielt werden wie beim Spritzverfahren gemäß Beispiel 13.

Beispiel 15

Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente:
Streichen des Bindemittel-Pigment-Systems

1 g der grünen Pigmente wurden in 19 g Glemadur Glanz Klarlack 572 (Fa. Herberts, Münster) eingearbeitet und auf ein Schwarz-Weiß-Papier (Prüfkarte Nr. 2854, Byk Gardner, Geretsried) mit einem herkömmlichen Farbpinsel aufgestrichen. Auch ohne eine darüberliegende Klarlackschicht konnte ein brillanter Farbeffekt erzielt werden.

Beispiel 16

Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente:
Streuseln der Pigmente auf ein Bindemittelsystem

1 g der grünen Pigmente wurden auf ein Epoxidharz (Epo-tek 301, A:B = 4:1, Fa. Polytec GmbH, Waldbronn) manuell aufgestreut. Man beobachtet eine brillante grüne Farbe mit blauem Farbflop.

Beispiel 17

Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente:
Tauchen des Pigment-Lack-Systems

1 g der grünen Pigmente wurden in 19 g Glemadur Glanz Klarlack 572 (Fa. Herberts) eingearbeitet. Ein schwarz grundiertes Blech (Format 20 cm · 12 cm) wurde in das Pigment-Lack-Gemisch eingetaucht, abtropfen gelassen und abgelüftet. Anschließend wurde das Blech in das in Beispiel 10 aufgeführte 2 K-Klarlacksystem (Permacron, Spies und Hecker) eingetaucht, wiederum abtropfen gelassen, abgelüftet und 60 Minuten bei 80°C getrocknet. Man beobachtet eine grüne Farbe mit blauem Farbflop, wobei der Effekt etwas schwächer als beim Spritzen ausgeprägt ist.

Beispiel 18

Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente: Gießen des Matrix-Pigment-Systems

10 Gewichtsteile Weich-PVC (erhältlich bei Vinnolit Kunststoff GmbH München unter der Bezeichnung Vinnol P 70 F), 50 Gewichtsteile Phthalsäure-bis-(2-ethylhexylester), 1 Gewichtsteil Barium-Zink-Stabilisator (erhältlich als Irgastab BZ 505 bei Ciba, Basel) und 7,5 Gewichtsteile der grünen Pigmente wurden zusammengegeben, homogenisiert und auf eine Glasplatte aufgegossen. Nach 10-minütigem Gelieren im Trockenschrank bei 180°C erhält man einen transparenten Film, der den beschriebenen winkelabhängigen Farbeffekt aufweist.

Beispiel 19

Effektgebende Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente: Anwendungsbeispiel Modellauto

Um die mit den erfindungsgemäßen Pigmenten erzielbaren Effekte bei einer Kraftfahrzeuglackierung de-

monstrieren zu können, wurden die erfindungsgemäßen Pigmente in ein Klarlacksystem eingearbeitet und auf ein Modellauto aufgetragen. Hierzu wurden 10 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente 5 Minuten unter Rühren in 20 g Verdünner (Permacron Supercryl, Verdünnung 3054, Fa. Spies und Hecker, Köln) dispergiert. Diese Dispersion wurde in ein Gemisch aus 50 g Lack (Permacron MS Klarlack 8010, Spies und Hecker) und 25 g Härter (Permacron MS Special Härter 3368, Spies und Hecker) zugegeben.

Die so erhaltene Lackformulierung wurde mit Hilfe einer Farbspritzpistole (Fa. Sata-Farbspritztechnik GmbH, Ludwigsburg) in Form feiner Tröpfchen auf ein schwarz grundiertes Modellauto (Fa. Bauer, Modell Mercedes 300 S, Baujahr 1955, Maßstab 1:18) gleichmäßig aufgespritzt. Nach dem Lackieren wurde 30 Minuten lang bei 80°C vorgetrocknet und als Schutzschicht ein Clearcoat (Lackformulierung wie beschrieben, jedoch ohne Pigmente) aufgetragen. Je nach Position der Lichtquelle relativ zum Objekt sind an unterschiedlichen Stellen des Modellautos sich kontinuierlich verändernde Farbeindrücke im gesamten Spektralbereich zwischen rot und grün zu beobachten.

Beispiel 20

Effektgebende Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente: Anwendungsbeispiel Ski

Ein Paar Ski werden entfettet und einer Grundfarbe (Brillux Mattlack 180 schwarz) mit einer Farbspritzpistole (Fa. Sata-Farbspritztechnik GmbH, Ludwigsburg) schwarz grundiert. Nach Trocknen dieser Schicht und nochmaliger Entfettung wird ein Lacksystem, bestehend aus grünen Pigmenten gemäß Beispiel 4 B und einem klaren Basislack, wie in Beispiel 19 beschrieben, aufgetragen, abgelüftet, mit dem in Beispiel 19 dargestellten Klarlacksystem überlackiert und bei Raumtemperatur einige Tage getrocknet. Man erhält Ski mit brillant funkelnden, mit dem Betrachtungswinkel stark variierenden Farbeffekten, die vor allem bei kontrastreichen, hellen Untergründen (z. B. Schnee in der Sonne) besonders stark ausgeprägt sind.

Beispiel 21

Effektgebende Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente: Anwendungsbeispiel Tennisschläger

Ein Tennisschläger wurde nach der in Beispiel 20 beschriebenen Methode lackiert. Man beobachtet einen ähnlich brillanten Farbeffekt wie bei den Ski in Beispiel 20.

Beispiel 22

Effektgebende Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente: Anwendungsbeispiel T-Shirt

20 g der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden in 60 g Verdicker Lutetal HEF (Fa. BASF, Ludwigshafen), 815 g destilliertes Wasser, 5 g Luprintol PE neu (Fa. BASF, Ludwigshafen) und 100 g Binder Helizarin ET (Fa. BASF, Ludwigshafen) eingearbeitet. Die Mischung wurde anschließend auf ein schwarzes T-Shirt aufgetragen, indem sie mit einem Glasstab über eine auf das Textilstück gelegte Schablone gestrichen wurde. Nach Entfernung der Schablone erkennt man

eine intensiv grüne Farbe mit kontinuierlichem Farbflop in den blauen Spektralbereich, wobei sich Schriftzüge oder graphische Darstellungen mit dem winkelabhängigen Farbeffekt kombinieren lassen.

Beispiel 23

Effektgebende Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente: Anwendungsbeispiel Pasten-PVC-Beschichtung

10 Gewichtsteile Weich-PVC (erhältlich bei Vinnolit Kunststoff GmbH München unter der Bezeichnung Vinnol P 70 F), 50 Gewichtsteile Phthalsäure-bis-(2-ethylhexylester), 1 Gewichtsteil Barium-Zink-Stabilisator (erhältlich als Irgastab BZ 505 bei Ciba, Basel) und 7,5 Gewichtsteile der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden zusammengegeben, im Turrax vermischt, mit Hilfe einer Rakel auf ein schwarzes Baumwollgewebe (Format: 30 cm × 40 cm) in Schichtdicken von etwa 100 µm aufgetragen und 10 Minuten bei 180°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält Gewebestücke mit brillant funkelnden Pigmenten mit kontinuierlichem Farbflop im Spektralbereich zwischen grün und blau.

Beispiel 24

Effektgebende Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente: Anwendungsbeispiel Papierbeschichtung

1 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden durch 10-minütiges Umrühren in 19 g eines Hochglanz-Klarlackes (Impredur Hochglanz Klarlack 784, Fa. Brillux, Münster) dispergiert, in Schichtdicken von 30 µm bis 40 µm auf ein schwarzes Papier (Chromolux 82 g/cm², Fa. Zanders, Bergisch-Gladbach) mit Hilfe einer Rakel aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Der erhaltene, winkelabhängige brillante Farbeffekt der Papierbeschichtung ist vergleichbar mit dem in Beispiel 19 beschriebenen.

Beispiel 25

Effektgebende Funktion der erfindungsgemäßen Pigmente: Anwendungsbeispiel Kartonagen

Ein schwarzer Karton (Chromolux 250 g/cm²) wurde wie in Beispiel 24 beschrieben mit roten Pigmenten beschichtet. Der erhaltene Farbeffekt ist vergleichbar mit demjenigen auf dem schwarzen Papier des vorhergehenden Beispiels und kann noch gesteigert werden, indem mit einer Klarlackschicht (Brillux Klarlack ohne Pigmente) überlackiert wird.

Beispiel 26

Auftragung der erfindungsgemäßen Pigmente mittels eines Einschichtaufbaus

1 g der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden in 19 g schwarzem Basislack (Brillux Mattlack 180 schwarz) dispergiert und mit der in Beispiel 13 aufgeführten Spritzmethode auf ein Schwarz-Weiß-Papier (Prüfkarte Nr. 2854, Byk Gardner, Geretsried) aufgetragen. Bedingt durch das hohe Deckvermögen des schwarzen Basislackes werden die weiße und die schwarze Fläche des verwendeten Papiers gleicher-

maßen abgedeckt. Einzelne grün funkelnde Pigmente hoher Brillanz überlagern dabei den schwarzen Farbeindruck, wobei der Farbflop im blauen Spektralbereich abgeschwächt erscheint.

Beispiel 27

Auftragung der erfindungsgemäßen Pigmente in Farblasuren mittels eines Zweischichtaufbaus

a) dunkler Untergrund: 6 g der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden zunächst in 6 g Verdünnung 3363 (Firma Spies und Hecker, Köln) dispergiert, anschließend wurden 14 g Blaulasur Serie 257 (Spies und Hecker) sowie 7 g Härter 3040 (Spies und Hecker) zugegeben. Dieses Lacksystem wurde auf ein dunkelgrau grundiertes Blech (Lackierung mit Alkylharzlack der Fa. Südwestchemie, Ulm), wie in Beispiel 13 beschrieben, aufgespritzt, 10 Minuten abgelüftet und mit dem in Beispiel 13 verwendeten Klarlacksystem überlackiert. Man erhält eine intensiv blau-grüne Farbe hoher Brillanz mit Farbflop in den blauen Spektralbereich.

b) (Vergleichsbeispiel) heller Untergrund: Es wurde wie in Beispiel 28 a) verfahren, jedoch mit einem hellgrau grundierten Blech (Untergrundfarbe: Alkylharzlack der Firma Südwestchemie, Ulm). Die grün-blaue Farbe ist infolge der eingeschränkten Deckkraft des verwendeten Farblasursystems abgeschwächt, da der durch gerichtete Reflexion der Pigmente hervorgerufene Farbeffekt von der ungerichteten Reflexion der helleren Untergrundfarbe infolge diffuser Lichtstreuung überlagert wird.

Beispiel 28

Erfindungsgemäße Pigmente in einem Dreischichtaufbau

1 g der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden in 1 g Verdünnung 3054 (Firma Spies und Hecker, Köln) dispergiert und in 5 g Klarlack 8010 (Spies und Hecker) sowie 2,5 g Härter 3368 (Spies und Hecker) eingearbeitet. Mit der in Beispiel 13 aufgeführten Spritzmethode wurde zunächst auf ein entfettetes Aluminiumblech ein Schwarzlack (Brillux Mattlack 180 schwarz) deckend aufgetragen. In einem zweiten Spritzgang wurde dann das Pigment-Basislacksystem aufgespritzt.

Man erhält eine homogen grün gefärbte Fläche mit dem charakteristischen blauen Farbflop, wobei dieser Farbeindruck etwas matt erscheint.

Wird diese Fläche wie in Beispiel 13 mit einem Klarlack überlackiert, so kommt zusätzlich die Tiefenwirkung der transparenten Pigmente voll zur Geltung, da in diesem Fall keine störende diffuse Lichtstreuung die gerichtete Reflexion der Pigmente überlagert. Im Gegensatz zu dem in Beispiel 26 durchgeführten Einschichtaufbau erscheint das lackierte Aluminiumblech in diesem Dreischichtaufbau homogen brillant grün mit einem stark ausgeprägten blauen Farbflop, da in der gesamten Pigment-Basislackschicht keine lichtabsorbierenden Pigmente vorhanden sind.

Beispiel 29

Erfindungsgemäße Pigmente auf verschiedenfarbigen Untergründen

a) rote Pigmente auf rotem Untergrund: 1 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente wurden in 1 g Verdünnung 3054 (Firma Spies und Hecker, Köln) dispergiert und in 5 g Klarlack 8010 (Spies und Hecker) sowie 2,5 g Härter 3368 (Spies und Hecker) eingearbeitet. Ein Blech (Format 20 cm • 12 cm) wurde mit einem roten Lackspray (Multona rot 0365, Fa. Auto-K, Gundsheim) nach Entfettung nach dem in Beispiel 13 beschriebenen Verfahren lackiert. Das Pigment-Bindemittel-System wurde wie in Beispiel 13 auf das farbig lackierte Blech aufgetragen und wie üblich mit einer Klarlackschicht versehen. Man erhält ein bei nahezu senkrechtem Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel rot wirkendes Blech, das bei flacheren Winkeln in verschiedenen Orangetönen erscheint, was durch die Überlagerung der roten Absorptionsfarbe mit der grünen Farbflop-Reflexionsfarbe des erfindungsgemäßen Pigmentes erklärt werden kann und der Beobachtung in Abb. 9 der Publikation "Eberle et al." entspricht.

b) rote Pigmente auf blauem Untergrund: Wird der rote Untergrund aus Beispiel 29 a) durch einen blauen Untergrund (Multona 0800, Auto-K) ersetzt, so zeigt das resultierende Blech einen inversen Farbflop von violetten Farbtönen in grün-blaue Bereiche, was ebenfalls der Beobachtung in der in Beispiel 29 a) zitierten Publikation entspricht.

Beispiel 30

Mischungen erfindungsgemäßer Pigmente untereinander

0,33 g der nach Beispiel 2 B hergestellten blauen Pigmente 0,33 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente und 0,33 g der nach Beispiel 4 B hergestellten grünen Pigmente wurden in 1 g Verdünnung 3054 (Firma Spies und Hecker, Köln) dispergiert und in 5 g Klarlack 8010 (Spies und Hecker) sowie 2,5 g Härter 3368 (Spies und Hecker) eingearbeitet. Auf ein mit Schwarzlack (Brillux Matlack 180 schwarz) grundiertes Blech (Format: 20 cm • 12 cm) wurde mit der in Beispiel 13 aufgeführten Spritzmethode das Klarlack-Pigment-System aufgetragen. In einem zweiten Spritzgang wurde das Blech wie in Beispiel 13 beschrieben mit einem Klarlack überlackiert. Man erhält bei nahezu senkrechtem Lichteinfall violett-grünliche Farben, die bei flacherem Betrachtungswinkel kontinuierlich in verschiedene grün-blaue Farbtöne übergehen.

Beispiel 31

Mit Absorptionspigmenten eingefärbte erfindungsgemäße Pigmente in einem Zweischichtaufbau

95 g der nach Beispiel 3 B hergestellten roten Flüssigkristallmischung, 5 g der nach Beispiel 2 A hergestellten blauen Flüssigkristallmischung und 2,5 g Photoinitiator Irgacure 907 (Ciba, Bensheim), werden auf 90°C erwärmt und mit 1 g Sicoflush 4120 Rot (BASF, Ludwigshafen) 2 Minuten mit einem Laborschnellrührer homogen vermischt. Die fertige Mischung wird bei 90°C wie in Beispiel 1 B beschrieben zu Pigmenten weiterverarbeitet. Die Pigmente werden wie in Beispiel 26 beschrieben auf ein Schwarz-Weiß-Papier aufgetragen. Auf beiden Farbflächen des Papiers beobachtet man eine rote Farbe mit Tiefenglanz und Farbflop in orange Töne.

Beispiel 32

Mischungen von erfindungsgemäßen Pigmenten und Absorptionspigmenten

1 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente 0,2 g Blaupigmente, Heliogenblau, (BASF, Ludwigshafen) wurden in 1,5 g Verdünnung 3054 (Firma Spies und Hecker, Köln) dispergiert und in 5 g Klarlack 8010 (Spies und Hecker) sowie 2,5 g Härter 3368 (Spies und Hecker) eingearbeitet. Nach Auftragung auf ein Schwarz-Weiß-Papier (Prüfkarte Nr. 2854, Byk Gardner) erhält man einen violetten Farbton mit Farbflop in Türkisgrün auf dem weißen und schwarzen Teil des Prüfpapiers.

Beispiel 33

Mischungen erfindungsgemäßer Pigmente mit Metallplättchen

0,8 g der nach Beispiel 2 C hergestellten blauen Pigmente 0,2 g Stapa Metallux R 8754 (Eckart-Werke, Fürth) wurden in 1 g Verdünnung 3054 (Firma Spies und Hecker, Köln) dispergiert und in 5 g Klarlack 8010 (Spies und Hecker) sowie 2,5 g Härter 3368 (Spies und Hecker) eingearbeitet. Nach Auftragung auf ein Schwarz-Weiß-Papier (Prüfkarte Nr. 2854, Byk Gardner) erhält man einen blauen Farbton mit blauvioletttem Farbflop.

Beispiel 34

Mischungen erfindungsgemäßer Pigmente mit Interferenzpigmenten

0,8 g der nach Beispiel 3 C hergestellten roten Pigmente 0,2 g Iriodin 522 Rotbraunsatin (Fa. Merck, Darmstadt) wurden in 1 g Verdünnung 3054 (Firma Spies und Hecker, Köln) dispergiert und in 5 g Klarlack 8010 (Spies und Hecker) sowie 2,5 g Härter 3368 (Spies und Hecker) eingearbeitet. Nach Auftragung auf ein schwarz lackiertes Blech erhält man einen rötlich-grünlich schimmernden Braunfarbton.

Beispiel 35

Erfindungsgemäße Pigmente mit unterschiedlichen Teilchengrößen

Rote, in Blättchenform anfallende vernetzte Polyorganosiloxane, die nach Beispiel 3 B hergestellt wurden, wurden in einer Mühle gemahlen und einem Siebprozeß unterworfen.

Zur Herstellung einer besonders feinkörnigen Fraktion wurde ein Sieb mit einer Maschenweite von 32 µm benutzt. Zur Herstellung einer grobkörnigen Fraktion wurden die blättchenförmigen Polyorganosiloxane zunächst mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 100 µm und anschließend der Überstand mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 160 µm gesiebt, so daß eine grobkörnige Fraktion mit Teilchengrößen zwischen 100 µm und 160 µm entstand.

Werden die beiden Pigmentfraktionen getrennt nach dem in Beispiel 13 aufgeführten Verfahren auf ein Schwarz-Weiß-Papier aufgespritzt, so erkennt man im Fall der feinkörnigen Fraktion eine homogen rote Fläche mit grünem Farbflop, während die größeren Rot-

pigmente zu lebhaften, glitzernden Farbeffekten führen. Bei einer Mischung aus 80 Teilen feinkörnigen und 20 Teilen grobkörnigen Pigmenten werden beide Effekte kombiniert.

Patentansprüche

1. Pigmente plättchenförmiger Struktur mit einer Dicke von 1 µm bis 20 µm enthaltend orientierte vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase. 10
2. Pigmente plättchenförmiger Struktur mit einer Dicke von 1 µm bis 20 µm und einer Korngröße mit einem Durchmesser von zwischen 500 µm und 5 µm enthaltend orientierte vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase. 15
3. Pigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase Organosiloxane enthalten, bei denen die Zahl der polymerisierbaren Gruppen mindestens zwei beträgt. 20
4. Pigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase mindestens zwei Organosiloxane gemäß Anspruch zwei enthalten. 25
5. Zusammensetzungen, die Pigmente enthaltend orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase umfassen. 30
6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Pigmente gemäß Anspruch 1 oder 2 umfassen. 35
7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Substanzen ausgewählt aus der Gruppe Wasserlacke, beispielsweise in Form von wäßrigen Dispersionen wie PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-AC-Copo-Harze; oder in Form von wasserlöslichen Bindemitteln wie Schellack, Maleinharze, Kolophonium modifizierte Phenolharze, lineare und verzweigte gesättigte Polyester, aminoplastvernetzende gesättigte Polyester, Fettsäure mod. Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze oder in Form von wasserverdünnbaren Bindemitteln wie PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen, Siliconharzemulsionen, desweiteren Pulverlacke, beispielsweise Pulverlacke für TRIBO/ES wie Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze oder Pulverlacke für Wirbelsintern, wie thermoplastifiziertes EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE, desweiteren lösemittelhaltige Lacke, beispielsweise als Ein- und Zweikomponenten-Lacke (Bindemittel), wie Schellack, Kolophonium-Harzester, Maleinat-harze, Nitrocellulosen, Kolophoniummodifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende gesättigte Polyester, Aminoplastvernetzende gesättigte Polyester, Isocyanat vernetzende gesättigte Polyester, selbstvernetzende gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinölalkydhharze, Sojaöl-harze, Sonnenblumenölalkydhharze, Safflorölalkydh-

- harze, Ricinenalkydhharze, Holzöl-/Leinölalkydhharze, Mischölalkydhharze, Harzmodifizierte Alkydhharze, Styrol/Vinyltoluolmodifizierte Alkydhharze, Acrylierte Alkydhharze, Urethanmodifizierte Alkydhharze, Siliconmodifizierte Alkydhharze, Epoxidmodifizierte Alkydhharze, Isophthalsäure Alkydhharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, P(M)A Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, Ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organisch lösliche Celluloseverbindungen, Silicon-Kombiharze, PUR-Harze, P-Harze, Peroxidhärtende ungesättigte Kunstharze, Strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorhaltig, Strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorfrei, desweiteren lösemittelfreie Lacke (Bindemittel), wie Isocyanat vernetzende gesättigte Polyester, PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeitshärtend, EP-Harze sowie Kunststoffe – einzeln oder in Kombination – wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, BS, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Kunstthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol- Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze als Granulate, Pulver, oder Gießharz enthält.
8. Datenträger enthaltend Pigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
 9. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dreidimensional vernetzbare Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase gegebenenfalls nach Zumischen weiterer Pigmente und/oder Farbstoffe orientiert werden, dreidimensional vernetzt werden und auf eine erwünschte Korngröße zerkleinert werden.
 10. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 5, 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß Pigmente enthaltend orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase mit konventionellen etablierten Verfahrensschritten einzeln oder in beliebigen Mischungen in diese Zusammensetzungen eingearbeitet werden und dort durch Scherkräfte auslösende Methoden orientiert werden.
 11. Verwendung von Pigmenten enthaltend orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit einer chiralen Phase auf dem Fahrzeugsektor (Land-, Kraft-, Schienen-, Luft-, Wasserfahrzeuge, Fahrräder) samt Zubehör, im Freizeit-, Sport- und Spielsektor, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien, Emballagen, oder Brillengestängen, im Bausektor (beispielsweise Innenwände, Innenverkleidungen,

Fassaden, Tapeten, Türen, Fenster), im Haushalts-
sektor (beispielsweise Möbel, Geschirr und Haus-
haltsgeräte), oder in Druckerzeugnissen aller Art
wie beispielsweise Kartonagen, Verpackungen,
Tragetaschen, Papiere, Etiketten oder Folien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 861 685 A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
02.09.1998 Bulletin 1998/36

(51) Int. Cl.⁶: B01F 15/00, B01F 3/04

(21) Application number: 98107451.1

(22) Date of filing: 23.03.1994

(84) Designated Contracting States:
CH DE DK FR GB IT LI SE

(30) Priority: 31.03.1993 JP 95128/93

(62) Document number(s) of the earlier application(s) in
accordance with Art. 76 EPC:
94104601.3 / 0 619 136

(71) Applicant:
KANSAI CHEMICAL ENGINEERING CO. LTD
Amagasaki-shi Hyogo 660 (JP)

(72) Inventors:
• Noda, Hideo
Amagasaki-shi, Hyogo 661 (JP)

• Kinjo, Kazuo
Amagasaki-shi, Hyogo 660 (JP)
• Inoue, Takaya
Takatsuki-shi, Osaka 569 (JP)

(74) Representative:
Blumbach, Kramer & Partner GbR
Radeckestrasse 43
81245 München (DE)

Remarks:

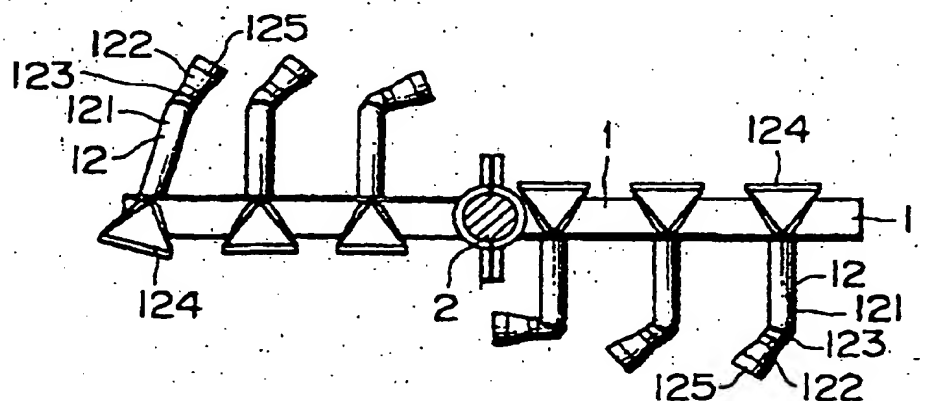
This application was filed on 23 - 04 - 1998 as a
divisional application to the application mentioned
under INID code 62.

(54) An agitator blade and a method of agitation

(57) Provided is agitator blade which is characterized in that one or more liquid transporting means are arranged on a mounting frame secured to an agitator shaft and the both ends of each of said liquid transporting means are opened to have an upper opening and a lower opening, respectively. The liquid transporting

means include tube bodies, gutter bodies and plate bodies. An agitating method using said agitator blade is also provided. This invention makes it possible to defoam surely and effectively and also effectively mix liquids having different specific gravities.

FIG. 1



EP 0 861 685 A2

Description

The present invention relates to an agitator blade and a method of agitation using said agitator blade, and more particularly to an agitator blade and an agitation method, both being suitably applicable for extinguishing foam from foamable liquids, cleaning of inner wall surface of agitating tank, effective utilization of heating surface area, or mixing liquids of different specific gravities or liquids of different solid contents.

In fermentation or culturing processes, the fermenting liquids and culturing liquids are very prone to foam. Agitation foam causes foam during the process, and the foam often impairs operability of the process. In order to inhibit such foaming and to extinguish such foam, addition of anti-foaming agents such as silicone is generally adopted. The use of such anti-foaming agents, however, not only requires significant cost, but also poses a risk adversely affecting the fermentation and culturing processes, because these anti-foaming agents are, in themselves, foreign substances to the liquids. In addition, the anti-foaming agents are often included as impurities in the product until the product is degraded. It requires additional labor to remove them from the product. Furthermore, they contaminate waste liquid and impede a treatment of waste liquid. Accordingly, addition of anti-foaming agents is not desirable and should be controlled as little as possible.

Moreover, attempts have been made to carry out defoaming by a mechanical means which is to suppress the foam by shearing force by rotating a disk in a foam layer on the surface of the liquid or rotating a frusto-conical tube with allowing the lower opening of the larger diameter to be in the foam layer. However, such means requires a great power and besides, the foam is often merely subdivided and is not extinguished.

The inner wall surface of agitating tank is contaminated owing to microorganisms or solid raw materials or products deposited thereon. This often causes decrease of reaction yield or reduction of heat transfer coefficient.

In this case, it is substantially impossible to clean the inner wall surface of agitating tank to remove the extraneous matters from the inner wall surface without stopping the operation in the agitating tank.

When jackets, coiled hoses and calandrias are provided on the outer wall surface and in the agitation tank as heating and cooling apparatuses, the liquid in the agitation tank reduces, for example, by evaporation and liquid level lowers with lapse of time. As a result, the heat transfer area of the heating and cooling apparatuses cannot be effectively utilized.

Supply of fresh liquid is only the means to increase and recover the reduced heat transfer area. However, supply of fresh liquid results in abrupt change of the composition of the liquid and requires change in operational conditions and furthermore, quality of product changes. Therefore, this means cannot be practically

employed. Accordingly, practically applicable means to solve the defect that the heat transfer area cannot be effectively used has not yet been found.

Furthermore, mechanical rotational agitation using various agitator blades is carried out in mixing liquids which differ in specific gravity and are hardly miscible and mixing suspensions in which solid in the liquid settle to result in difference in content of solid in upper and lower portions in the liquid in the tank. In this case, however, a great power is required and in addition, there is the problem that the mixing rate is not so high as expected for the great power required.

The inventors achieved the present invention after conducting elaborate researches regarding agitation blades and methods of agitation, which, overcoming by mere mechanical agitation the drawbacks in conventional defoaming by agitation and the drawbacks such as contamination and reduction in heat transfer area of the inner wall surface of agitation tank and the surface of heating and cooling apparatuses and low mixing rate in mixing liquids of different specific gravity and suspensions, can efficiently and thoroughly extinguish foam and can clean the inner wall surface of agitation tank and the surface of heating and cooling apparatuses, can inhibit the reduction of heat transfer area of the inner wall surface of agitation tank and heating and cooling apparatuses, and can efficiently mix liquids of different specific gravities and suspensions.

Namely, the first invention lies in an agitator blade which is characterized by one or more liquid transporting means arranged on a mounting frame attached to an agitator shaft, the both ends of each of said liquid transporting means being opened to have an upper opening and a lower opening, respectively.

The second invention is an agitating method. In agitation of foamable liquid and unfoamable liquid, the method is characterized by arranging one or more liquid transporting means on a mounting frame attached to an agitator shaft, forming upper openings and lower openings at the both ends of said liquid transporting means of the agitator blade, locating the upper openings and the lower openings in the space above the liquid surface and in the liquid in an agitation tank, respectively, and rotating said agitator blade to agitate the liquid and simultaneously discharge the liquid in the tank from the upper openings into the space above the surface of the liquid in the tank through said liquid transporting means.

The third invention is a method of agitating and mixing liquids. The method is characterized by arranging one or more liquid transporting means on a mounting frame attached to an agitator shaft, forming upper openings and lower openings at the both ends of each of said liquid transporting means of an agitator blade, interconnecting the upper part and the lower part of the liquid in an agitation tank by said liquid transporting means, and rotating the agitator blade to discharge one of the liquids from openings of the liquid transporting means into another liquid, thereby to mix the upper liquid and the

lower liquid.

Fig. 1 is a plan view of the agitator blade of the present invention.

Fig. 2 is a side view of the agitator blade of the present invention.

Fig. 3 is a longitudinal sectional view of an agitation tank in which the agitator blade shown in Figs. 1 and 2 is used.

Fig. 4 is a plan view of the mounting frame of the agitator blade of the present invention.

Fig. 5 shows a spray shower type tube body which is the liquid transporting means of the present invention and (a) and (b) are a side view and a plan view, respectively.

Fig. 6 shows a spray shower type tube body which is the liquid transporting means of the present invention, and (a) and (b) are a side view and an underside view, respectively.

Fig. 7 shows a spray shower type tube body which is the liquid transporting means of the present invention, and (a) and (b) are a side view and an underside view, respectively.

Fig. 8 shows a spray type tube body which is the liquid transporting means of the present invention, and (a) and (b) are a side view and a bottom view, respectively.

Fig. 9 shows a gutter body which is the liquid transporting means of the present invention, and (a), (b) and (c) are an oblique view, a side view and a plan view, respectively.

Fig. 10 shows a plate body which is the liquid transporting means of the present invention and (a), (b) and (c) are an oblique view, a side view and a plan view, respectively and (d) and (e) are an oblique view and a plan view of a modified plate body, respectively.

Fig. 11 shows the agitator blade of the present invention attached slidably to the agitator shaft, and (a) is a plan view and (b) is a sectional view taken along the line A-A.

Fig. 12 shows the agitator blade of the present invention where the tube body which is the liquid transporting means is attached to the agitation shaft through a mounting frame at an angle of 0° to the radial direction of the rotating plane, and (a) is a plan view of the agitator blade and (b) is a sectional view of the agitator blade shown in (a), taken along the line B-B.

Fig. 13 shows the agitator blade of the present invention where the liquid transporting means is a hollow truncated cone body, and (a) is a plan view of the agitator blade and (b) is a sectional view of the agitator blade shown in (a), taken along the line C-C.

Fig. 14 shows the agitator blade of the present invention where the liquid transporting means comprises two hollow truncated cone bodies, and (a) is a plan view of the agitator blade and (b) is a sectional view of the agitator blade shown in (a), taken along the line D-D.

In the present invention, "upper" and "lower" mean "a position near the bottom of liquid" and "a position far

from the bottom", respectively.

The mounting frame is designed to mount the agitator blade on an agitator shaft and to hold one or more liquid transporting means. The mounting frame may be formed of either rods, square bars, shaped steels, plates provided with many perforations (sometimes referred to as perforated plates hereinafter) or non-perforated plates. These non-perforated plates and perforated plates are preferably provided at the agitator shaft so as to reduce fluid resistance as much as possible when rotated in liquid. The non-perforated plates is preferably those which have a narrow width when they are used in longitudinal state (in the state perpendicular to rotating plane of the agitator blade).

These rods, square bars, shaped steels, perforated plates and non-perforated plates are positioned approximately on the diameter line of the rotating plane. The number of these rods, square bars, shaped steels, perforated plates and non-perforated plates may be one or more. When plural members are used, each member may be positioned either on the same rotating plane or on a plane differing from each other.

These mounting frames are arranged approximately perpendicular to the agitator shaft.

When a plurality of the liquid transporting means are used, their intervals are appropriately selected depending on viscosity of liquid, size of the liquid transporting means, diameter of an agitation tank body, and angle between the rotating axis and the liquid transporting means.

The liquid transporting means may be ones through which liquid can move and are usually tube bodies, but may be gutter bodies, plate bodies and bottomless and hollow truncated cone bodies.

The tube body can be a straight tube as a whole, but may have an upper portion formed straight and a lower portion formed bent or may be nearly S shaped. It is preferred in practice that the bent portion be fixed approximately perpendicular to the rotating axis or slightly inclined downward with respect thereto. Furthermore, the upper straight portion may be preferably directed to obliquely upper or lower direction or to side wall of the agitation tank, or may be bent to optional directions such as toward the rotating axis.

The lower bent portion of tube body may be formed either by bending the lower portion or by connecting a separate tube to the end of the straight portion, for example, by welding or screwing.

The bent portion of the tube body is preferably formed, on the rotating plane containing the junction point between the bent and straight portions, at an angle of substantially $0-90^\circ$ to radial direction of the rotating plane, namely, on the radius of the rotating plane or along a circle drawn with a radius equal to the distance from the rotating axis to said junction point, or along the tangent line to the above circle. Alternatively, the whole tube body can be curved along an arc of a circle having a radius nearly equal to the distance from the

agitation shaft to the position at which the tube body is fixed. Moreover, it is also possible to form the whole tube body straight viewing from upper or lower side of the rotating plane and to arrange the tube body on the mounting frame at an angle of substantially 0-90° to the radial direction of rotating plane as mentioned above.

The same can be applied to the liquid transport means in the form of gutter body and plate body.

The upper and lower ends of the tube body are opened in the agitation tank to form an upper opening and a lower opening, respectively. When a plurality of the tube bodies are provided, the fellow upper openings and the fellow lower openings may respectively be located either on substantially the same rotating plane or on different planes.

Shape of the upper opening of the tube body is unlimited and usually circular form such as circle, ellipse or oval or polygon such as triangle, square, rectangle, rhombus, hexagon or octagon.

The upper opening can be covered with a perforated plate and, if necessary, this upper opening can be in the form of funnel and thus, the tube body can be shower spray type tube body.

The spray type tube body can also be formed by using a blind tube with no opening as the upper opening portion and perforating many holes therethrough.

Shape of the lower opening of the tube body and that of section of the tube body are also unlimited and usually circular form such as circle, ellipse or oval or polygon such as triangle, square, rectangle, rhombus, hexagon or octagon.

The gutter body as liquid transporting means corresponds to the above-mentioned tube body from which the upper part is cut away, and shapes of section and upper and lower openings are, for example, half circle, half ellipse, half oval, U-shape and V-shape, and polygon such as square or rectangle from which one side is omitted.

The plate body as liquid transporting means has a whole side shape such as linear shape or long S shape and has a whole planar shape such as long trapezoid or rectangle or either of these shapes curved at a small curvature. One of the both ends of this plate body which is allowed to go ahead may be upwardly or downwardly twisted so that the outer periphery side (in use of the agitator) is directed to the mounting frame.

The upper end and the lower end of the plate body as the liquid transporting means correspond to the upper opening and the lower opening, respectively.

The shape of upper opening and that of lower opening of the liquid transporting means such as tube body, gutter body and plate body (sometimes referred to as long and narrow liquid transporting means hereinafter) may be the same or different.

One of the both openings of the long and narrow liquid transporting means which is allowed to go advance at the time of agitation may be thin and sharp in its end to reduce fluid resistance.

The area of the upper opening and the lower opening of the long and narrow liquid transporting means may be either substantially equal or different, the latter being preferred for practical use. In the latter case, the ratio of the both openings is optionally selected depending on the kind of the liquid, purpose of agitation and operational conditions.

Furthermore, in the latter case, either of the openings can be an opening which scoops up the liquid (sometimes referred to as intake opening hereinafter) or an opening which discharges the liquid (sometimes referred to as discharge opening hereinafter), but for practical use the larger opening is normally employed as the intake opening.

Here, in the case of the opening covered with a perforated plate or the opening comprising many holes, the area of opening is total area of the holes.

As for the liquid transporting means of gutter body and plate body, when the top opening is linear or curved, the length of the line and that of the curve correspond to the area of the openings.

When this agitator blade is used for defoaming, the upper opening is preferably in the form substantially parallel to the mounting frame, namely, flat shape substantially parallel to the rotating plane, for instance, long rectangular, rhombus, oval or ellipse. Preferably, the upper opening is not covered with a perforated plate and completely opened.

The long and narrow liquid transporting means are arranged either perpendicular or inclined to the mounting frame. In operation, the liquid transporting means become almost parallel to the rotating axis in the former case, while inclined in the latter case. In practice, the inclined arrangement is preferred.

The long and narrow liquid transporting means are usually arranged so that the intake opening is allowed to go ahead in rotation of the agitator. When a plurality of the long and narrow liquid transporting means are arranged inclined, the angles of inclination may be the same or different.

When the inclined arrangement is adopted, the angle of inclination of the long and narrow liquid transporting means (the angle between the rotating axis and the long and narrow liquid transporting means) may vary depending on the viscosity of the liquid, the size of the long and narrow liquid transporting means, etc. and is not able to be generally fixed to a given angle. The range from about 15-75° is preferable in practice.

A plurality of long and narrow liquid transporting means arranged on the mounting frame are generally same in size, shape and type, but may be different.

The long and narrow liquid transporting means can be rotatably attached to the mounting frame so as to be able to freely adjust the angle to the rotating axis and the angle to the radial direction of rotating plane.

In case the long and narrow liquid transporting means is a bottomless and hollow truncated cone body (sometimes referred to as hollow truncated cone body

hereinafter), this hollow truncated cone body is attached to the agitation shaft through the mounting frame with allowing the longer axis to substantially coincide with the longer axis of the agitating axis.

One hollow truncated cone body may be used as the liquid transporting means. Alternatively, a plurality of hollow truncated cone bodies differing in diameter may be cocentrally arranged. Moreover, a baffle may be provided at the inner wall surface of the hollow truncated cone body along the slant of the wall or in the inclined direction.

In the case of liquid transporting means of hollow truncated cone body, the opening corresponding to the bottom of the truncated cone is the opening of the liquid transporting means.

The space formed by side walls of a plurality of the hollow truncated cone bodies is a channel of liquid when the hollow truncated cone bodies are rotated.

The hollow truncated cone body is used in the truncated cone form or reverse truncated cone form by using the opening of smaller diameter as upper or lower opening depending on the purposes of use.

In this hollow truncated cone body, the opening of smaller diameter and the opening of larger diameter are respectively the intake opening and the discharge opening irrespective of rotating direction in use of the agitator blade.

In the present invention, the liquid in the agitation tank is transferred through the liquid transporting means according to Bernoulli's theorem and/or centrifugal force by rotating the liquid transporting means.

The agitator blade of the present invention is rigidly fixed to the agitator shaft by means of the mounting frame or slidably fitted to the shaft.

Any fixing may be employed, for example, sealing, screwing, welding or bonding.

For slidably fitting the agitator blade, for example, grooves, projections or projected lines are provided on the surface of the agitator shaft along the longer axis and projections, projected lines or grooves which can be fitted with said grooves, projections or projected lines to slide the agitator blade are provided on the mounting frame.

The mounting frame slidably fitted to the agitator shaft can be automatically or manually moved. For example, floats are provided at the mounting frame and floated on the surface of liquid so that the mounting frame can be moved in correspondence to the rising and falling of the surface of liquid in the tank. Alternatively, the mounting frame can be moved up and down by remote handling outside the tank and stopped at a desired position. The mounting frame can be manually moved up and down by suspending the mounting frame by a wire connected to outside and stretching or relaxing the wire outside the tank.

The above floats can also serve as the mounting frame. The floats preferably have such a shape and structure as reducing fluid resistance as much as possi-

ble in agitation.

This agitator blade is usually rotated so as to allow the intake opening to go ahead in operation when a long and narrow liquid transporting means is used.

In the agitation method of the present invention, the rotating speed of the agitator blade is adequately selected according to kinds of liquid, the degree of foamability and the degree of foaming, preferably not smaller than about 2.5 m/sec as a speed of the tip of the blade in practice.

In the agitation method of the present invention, in order to discharge the liquid in the tank from the upper opening of the long and narrow liquid transporting means into the space above the surface of liquid, when said long and narrow liquid transporting means is provided, for example, at substantially 90° to the radius of rotating plane, the upper opening and the lower opening are located in the space above the surface of liquid and in the liquid in the agitation tank, respectively and the agitator blade is rotated with allowing the lower opening to go ahead to scoop up the liquid in the tank from the lower opening of the liquid transporting means, thereby to discharge the liquid from the upper opening of the liquid transporting means.

When the long and narrow liquid transporting means is provided, for example, at 0° to the radius of rotating plane, the opening on circumferential side of the rotating plane is exposed above the surface of liquid and is used as an upper opening. Thus, irrespective of whether the long and narrow liquid transporting means is rotated clockwise or counterclockwise in respect to the rotating axis, the liquid in the tank can be scoop up into the liquid transporting means from the lower opening on the central side of the rotating plane and can be discharged from the upper opening into the space above the surface of the liquid.

When the liquid transporting means is a hollow truncated cone body, this can be used in the form of reverse truncated cone and the opening of larger diameter may be exposed from the surface of liquid as an upper opening. The liquid discharged from this upper opening is sprayed over the surface of foam layer in order to carry out defoaming.

Furthermore, the liquid discharged from the upper opening is sprayed to the inner wall surface of the agitation tank and to the surface of heating-cooling apparatuses and is allowed to fall along these surfaces whereby the inner wall surface of the tank and the surface of heating cooling apparatuses are cleaned and the heat transfer area can be effectively used. This method is usually applied to unfoamable liquid, but can also be applied to foamable liquid.

It is also possible to use for defoaming the liquid discharged from the upper openings of a part of a plurality of the long and narrow liquid transporting means and to use the liquid discharged from the upper openings of the other liquid transporting means for cleaning of the inner wall surface of the tank and the surface of

heating cooling apparatuses and increasing the heat transfer area.

When the agitator blade of the present invention is used to agitate and mix liquids, the upper openings and the lower openings of the long and narrow liquid transporting means are located in the upper part and the lower part of the liquid in the tank, respectively and both the upper and lower parts of the liquid in the tank are interconnected through the liquid transporting means. When the agitator blade is rotated so as to allow the upper openings to go ahead, the upper liquid falls through the liquid transporting means and is discharged into the lower liquid from the lower openings. When the agitator blade is rotated so as to allow the lower openings to go ahead, the lower liquid rises through the liquid transporting means and is discharged into the upper liquid from the upper openings. As a result, both the liquids are mixed.

When the long and narrow liquid transporting means is provided, for example, at 0° to the radius of rotating plane, irrespective of the direction of rotation, the opening on the circumferential side of the rotating plane and the opening near the center of the rotating plane are intake opening and discharge opening, respectively.

In the case of the liquid transporting means being a hollow truncated cone body, irrespective of the rotating direction, the opening of smaller diameter is intake opening and the opening of larger diameter is discharge opening. Accordingly, when the hollow truncated cone body is used in the form of truncated cone in the agitation tank, the liquid is allowed to fall through the liquid transporting means which is a hollow truncated cone body, and when the hollow truncated cone body is used in the form of reverse truncated cone, the liquid is allowed to rise through the liquid transporting means which is a hollow truncated cone body.

For this agitation and mixing, it is preferred to select tube bodies as the long and narrow liquid transporting means.

The liquids to be mixed include suspensions and immiscible liquids differing in specific gravity. The upper part and the lower part of the liquid in the agitation tank are liquid of smaller specific gravity and that of larger specific gravity, respectively. The suspensions are those which are formed due to settling of solids during agitation.

The agitator blade of the present invention may be used in combination with conventional agitation blades such as turbine blades, propellers, angled flat vanes, pitched flat vanes, flat vane disk turbines, flat vanes, curved vanes, or Faudola vanes and Bulmargin vanes, as well as other agitating means such as agitation by jetting and/or ventilating agitation. The combination is preferable.

The mounting frame per se can be served as agitator blade.

The present invention will be explained in concrete

by the examples referring to the drawings, but it is not limited thereto.

Fig. 1 and Fig. 2 are a plan view and a side view of the agitator blade of the present invention which is fixed to an agitator shaft.

Fig. 3 is a longitudinal sectional view of an agitation tank where the agitator blade shown in Figs. 1 and 2 is used.

Fig. 4 is a plan view of the mounting frame for the agitator blade of the present invention.

Figs. 5-10 show various embodiments of liquid transporting means.

Fig. 11 is a plan view of the agitator blade of the present invention slidably fitted to an agitation shaft and a sectional view of the agitator blade taken along the line A-A.

The agitator blade 1 includes a mounting frame 11 and a tube body 12 which is a liquid transporting means. A non-perforated plate of narrow width is used as the mounting frame 11. A total of six tube bodies 12 which are the liquid transporting means are provided, three on each side of the mounting frame 11. These tube bodies 12, 12, --- 12 are arranged tilting on the mounting frame 11, and inclined to the agitator shaft 2 (rotating axis) at the time of running. Angle of inclination is about 30°.

The tube body 12 consists of an upper straight portion 121 and a lower bent portion 122. The tube body 12 is formed here by screwing the bent portion 122 to the bottom end of the straight portion 121 at the junction point 123. The bent portion 122 is formed at an angle of 90° to the radial direction at rotating plane of the junction point 123, namely, formed to go along the tangent line to a circle drawn on the rotation plane of the junction point 123 with a radius equal to the distance between the junction point 123 and the agitating axis (the center of the rotating plane). The bent portion 122 is attached almost perpendicular (almost parallel to the rotating plane) to the rotating axis (agitator shaft 2).

The ends of the straight portion 121 and the bent portion 122 are opened in the agitation tank to form an upper opening 124 and a lower opening 125, respectively.

The fellow upper openings 124, 124, ---, 124 and the fellow lower openings 125, 125, ---, 125 are arranged to open on substantially the same rotating plane, respectively.

The shape of the upper openings 124, 124, ---, 124 is a flat rectangular form substantially parallel to the mounting frame 11 or the rotating plane, while the shape of the lower openings 125, 125, ---, 125 is substantially circular.

The opening direction of the upper openings 124 and the lower openings 125 are upwardly inclined and horizontal, respectively.

The area of the upper opening 124 is smaller than that of the lower opening 125.

The agitator blade 1 is installed in the agitation tank

3 by fixing the mounting frame 11 with its center to the agitator shaft 2, the frame 11 becoming almost perpendicular to the agitator shaft 2.

The agitation tank 3 includes a cylindrical tank body 31, the center of the top plate of which is penetrated by the agitator shaft 2, the point of the penetration being sealed by a shaft seal 32. The lower end of the agitator shaft 2 is borne by a bearing 33 at the bottom of the tank body 31. The bottom plate and the bottom plate of the tank body 31 are provided with a gas inlet 34 and a liquid outlet 35 and a gas outlet 36, respectively. A pipe is extended from the gas inlet 34 to the inner bottom of the tank body 31, its end portion being provided with a ring gas distributor 37 drilled of many holes, while at the middle of the pipe said bearing 33 being mounted. The agitator shaft 2 is connected to a motor 4 at its top end. The agitator shaft 2 has three turbine blades 5, 5, 5 mounted thereon below the agitator blade 1.

In order to carry out defoaming, for example, in the surface portion of the liquid in the agitation tank 3 by discharging the liquid from the upper opening 124 of the tube body 12 of the agitator blade 1 into the space above the surface of the liquid, the upper opening 124 and the lower opening 125 of the tube body 12 are located in the space above the foam layer 6 on the surface of the liquid and in the unfoamed liquid 7 under the foam layer and the agitator blade 1 is rotated with allowing the lower opening 125 to go ahead (clockwise in Fig. 1) to scoop up the liquid from the lower opening 125 and this liquid is allowed to rise through the liquid transporting means 12 and discharged from the upper opening 124, and sprayed on the surface of the foam layer 6 to smash the foam to carry out defoaming.

The liquid thus discharged from the upper opening 124 is sprayed onto the inner wall surface of the tank body 31 and is dropped along the inner wall surface whereby the inner wall surface of the tank body 31 is cleaned and the heat transfer area is effectively used.

As other possible forms of the mounting frame 11, two frames such as perforated plate bodies of narrow width can be crossed at right angles on the same rotation plane on a plan view as shown in (a) of Fig. 4. Alternatively, the frame may be perforated disk as shown in (b) of Fig. 4.

The mounting frame shown here is fitted to the agitator shaft so that its plane is substantially parallel to the rotating plane of the agitator blade.

Figs. 5-7 show spray shower type tube bodies which are liquid transporting means.

Fig. 8 shows a spray type tube body.

(a) in Figs. 5-8 is a side view of the tube body.

(b) in Fig. 5 is a plan view.

(b) in Figs. 6-8 is a bottom view.

The tube portion 126 of the tube body 12 shown in Fig. 5 is curved upwardly viewing from the side and is also slightly curved viewing from above. The top end of

the tube portion 126 is in the form of a funnel, namely, forms a funnel portion 127. The upper opening 124 is in the rectangular form and is covered with a perforated plate. The shape of the lower opening 125 is circular. The opening directions of the upper opening 124 and the lower opening 125 are inclined upwardly and horizontal, respectively.

The tube portion 126 of the tube body 12 shown in Fig. 6 is in the form of long S viewing from the side and the top end thereof is bent in downwardly inclined direction and is curved at a small curvature seeing from below. The top end of the tube portion 126 is in the form of a funnel, namely, forms a funnel portion 127. The upper opening 124 is in the form of ellipse and is covered with a perforated plate. The shape of the lower opening 125 is circular. The opening directions of the upper opening 124 and the lower opening 125 are downwardly inclined and horizontal, respectively.

The tube portion 126 of the tube body 12 shown in Fig. 7 is in the form of long S viewing from the side and is slightly curved seeing from below. The top end of the tube portion 126 is in the form of a funnel, namely, forms a funnel portion 127. The upper opening 124 is in the form of circle and is covered with a perforated plate. The shape of the lower opening 125 is circular. The opening directions of the upper opening 124 and the lower opening 125 are side direction far off from the agitator shaft and horizontal direction, respectively.

The tube portion 126 of the tube body 12 shown in Fig. 8 is in the form of flat S viewing from the side and the lower end is curved at a small curvature seeing from below. The direction of the curving is such as the lower opening 125 coming near the rotating axis when fitted to the mounting frame.

The top end of the tube portion 126 is closed to form a blind tube. Many holes are drilled at the underside of the top end portion of the tube portion 126 to form the upper opening 124. The shape of the lower opening 125 is circular. The opening direction of the lower opening 125 is horizontal.

In the liquid transporting means shown in Figs. 5-8, the lower part of the tube body is thicker than the upper part and the opening area of the lower opening is larger than that of the upper opening.

Fig. 9 shows gutter body 8 as the liquid transporting means.

(a), (b) and (c) in Fig. 9 are an oblique view, a side view and a front view of the gutter body 8.

The gutter body 8 shown in Fig. 9 is in the form of a long and nearly half hollow truncated cone with no bottom. The shape of the upper opening 81 and that of the lower opening 82 are both semicircular. Planar shape is long trapezoid and the lower portion is slightly curved. The curving direction is such that the lower opening 82 comes close to the rotating axis when fitted to the mounting frame.

In the liquid transporting means shown in Fig. 9, area of the lower opening is larger than that of the upper opening. The area of opening of these liquid transporting means is a length of the arc of the semicircle of the upper and lower end openings.

Fig. 10 shows a plate body 9 as the liquid transporting means.

In Fig. 10, (a), (b) and (c) show an oblique view, a side view and a front view of the plate body; (d) and (e) show modifications of the plate body shown in (a)-(c) and are an oblique view and a front view, respectively.

The whole side shape of the plate body 9 shown in (a)-(c) of Fig. 10 is a long S and the whole planar shape is a long trapezoid.

(d) shows a plate body 91 which is upwardly bent at the lower end corner 911 (the right end in (d) which is allowed to go behind at the time of rotating).

(e) shows a plate body 92 having a whole front shape of long trapezoid curved at a small curvature.

In the liquid transporting means shown in Fig. 10, area of the lower opening is larger than that of the upper opening. The area of opening of these liquid transporting means is a length of the straight line of the upper end opening and is defined to be a length of the straight line or the curve of the lower end opening.

Fig. 11 shows an agitator blade provided with float 10 which also serves as a mounting frame and slidably fitted to an agitator shaft.

In Fig. 11, (a) and (b) are a plan view of the agitator blade and a sectional view of the agitator blade taken along the line A-A.

The floats 10, 10 are ring-shaped and have a section of nearly square and these are a float of larger diameter and a float of smaller diameter which are concentrically positioned on the same rotating plane. A plurality of tube bodies 12, 12, ---, 12 are fixed to the inner circumferential side face of the floats 10, 10 by fixers 101, 101, ---, 101 (in Fig. 11, each two of four tube bodies 12, 12, 12, 12 are fixed to the floats 10, 10 on the same diameter symmetrically with respect to the rotating axis as an axis of symmetry and the agitator blade is omitted). The floats 10, 10 are connected by a central ring 102 provided at the center and supporting rods 103, 103. These supporting rods 103, 103 cross each other at right angles. A protrusion 104 is provided at the inner peripheral face of the central ring 102. A groove 21 is cut on the outer peripheral face of the agitator shaft 2 along its longer axis. The agitator blade 1 can be slidably attached to the agitator shaft 2 by inserting the agitator shaft 2 through the central ring 102 and fitting the groove 21 of the agitator shaft with the protrusion 104.

Fig. 12 shows the agitator blade of the present invention comprising an agitator shaft to which tube bodies are fitted at an angle of 0° to the radial direction of rotating plane by the mounting frame. (a) in Fig. 12 shows a plan view of the agitator blade and (b) shows a

sectional view of the agitator blade shown in (a) taken along the line B-B. The tube body 12 is attached to the top end of the mounting frame 11 at an inclination angle of about 45° to the rotating axis 2. The tube 12 is provided at substantially 0° to the radial direction of its rotating plane, namely, on the radius of the rotating plane. The four mounting frames 11, 11, 11, 11 provided with the tube bodies 12 are arranged on the outer periphery of the central ring 102 at a center angle of 90°. The tube body 12 is an almost straight cylinder. The upper end is nearly horizontally bent and the top end is flattened in horizontal direction. The shape of the lower opening is circle. The agitator shaft 2 is inserted through the central ring 102.

In this agitator blade, the upper opening 124 and the lower opening 125 of the tube body 12 are respectively a discharge opening and an intake opening irrespective of the direction of rotating direction of the agitator blade.

Figs. 13 and 14 show the agitator blades of the present invention where the liquid transporting means are hollow truncated cone bodies. (a) in Fig. 13 shows a plan view of the agitator blade and (b) shows a sectional view of the agitator blade taken along C-C.

(a) in Fig. 14 shows a plan view of the agitator blade and (b) shows a sectional view of the agitator blade taken along D-D.

In this agitator blade shown in Fig. 13, the hollow truncated cone body 201 is the liquid transporting means which is attached to the agitator shaft 2 with the longer axis thereof being allowed to nearly coincide with the longer axis of the agitator shaft 2. Four baffles 203, 203, 203, 203 are provided at equal intervals on the inner peripheral face of this hollow truncated cone body along the inclination of the inner peripheral face.

This hollow truncated cone body 201 is in the form of a reverse truncated cone with the larger opening being an upper opening and arranged on the central ring 102 through mounting frame 11. Through this central ring 102 is inserted the agitator shaft 2.

In this hollow truncated cone body 201, the lower opening 204 of smaller diameter and the upper opening 205 of larger diameter are respectively an intake opening and a discharge opening irrespective of its rotating direction.

The liquid in the agitation tank is scooped up from the lower opening 204 as an intake opening and is allowed to rise along the inner peripheral face of this hollow truncated cone body 201 and discharged from the lower opening 205 as a discharge opening by rotating the agitator blade.

The agitator blade shown in Fig. 14 is substantially not different from the agitator blade shown in Fig. 13 except that a hollow truncated cone body 202 having a smaller diameter than that of the hollow truncated cone body 201 and equal in gradient of peripheral wall to the

hollow truncated cone body 201 is concentrically provided in the hollow truncated cone body 201, no baffles are provided on the inner peripheral faces of the hollow truncated cone bodies 201 and 202, and the liquid in the agitation tank is allowed to rise through the space 206 5 between the hollow truncated cone bodies 201 and 202 and along the inner peripheral face of the hollow truncated cone body 202.

Example of use

The agitation tank shown in Fig. 3 was used as a fermentation equipment.

In this equipment, when a customarily employed turbine blade was used in place of the agitator blade of the present invention, defoaming was not able to be performed only by the agitation machine using the turbine blade and when a defoamer was additionally used, the cost for silicone used as the defoamer for completely extinguishing foam was about 70,000 yen per day.

The use of the agitator blade of the present invention facilitated thorough defoamation without any defoaming agent. There was no substantial difference in power required over a case where no agitator blade of the present invention was used.

The agitator blade and the method of agitation using this agitator blade of the present invention makes it possible to completely defoam without any defoaming agent in agitation of foamable liquids. There is no difficulty encountered in fermentation and culturing. No defoaming agents are left unremoved as impurity in the product. High quality of the product is secured. No additional labor is required in order to remove the defoaming agent from the product. A treatment of waste liquid is effected without any difficulty.

Furthermore, the inner peripheral face of the agitation tank and the surface of heating cooling apparatuses can be cleaned and the heating surface area can be effectively used without stopping the operation in the agitation tank. Efficient mixing of liquids having different specific gravities and differing in solid content is also possible.

Claims

1. A method for distributing liquid in a tank, said method comprising

- providing an agitator blade (1) including a mounting frame (11) mounted on an agitator shaft (2), said agitator blade (1) having one or more liquid-transporting means (12; 8; 91, 92; 201) each of which has an upper liquid-discharging end (124, 81) and a lower liquid-suction end (125, 82), said upper liquid-discharging end (124, 81) being positioned above a level of liquid contained in the tank and said lower liquid-suction end (125, 82) being

positioned below said liquid level;

- rotating the agitator shaft (2) in a manner that the liquid is suctioned from said lower liquid-suction end (125, 82) and discharged from said upper liquid-discharging end (124, 81); and
- distributing the liquid discharged onto an inner wall surface of the tank.

2. The method according to claim 1, wherein said liquid transporting means are tube bodies (12).

3. The method according to claim 1, wherein said liquid transporting means are gutter bodies (8).

4. The method according to claim 1, wherein said liquid transporting means are plate bodies (91, 92).

5. The method according to claim 1, wherein said liquid transporting means are bottomless and hollow truncated cone bodies (201) which are allowed to substantially coincide with the longer axis of the agitator shaft (2).

6. The method according to any of claims 2 to 5, wherein said liquid transporting means (12; 8; 91, 92; 201) are arranged inclined on the mounting frame (11).

7. The method according to any of the claims 1 to 6, wherein said mounting frame (11) is fixed to the agitator shaft (2).

8. The method according to any of the claims 1 to 6, wherein said mounting frame (11) is slidably fitted to the agitator shaft (2).